

*На правах рукописи*



**Мастюгин Сергей Аркадьевич**

**НАУЧНОЕ ОБОСНОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА  
ТЕХНОЛОГИИ КОМПЛЕКСНОЙ ПЕРЕРАБОТКИ  
МЕДЕЭЛЕКТРОЛИТНЫХ ШЛАМОВ**

05.16.02 – Metallurgy of black, colored and rare metals

**АВТОРЕФЕРАТ**

диссертации на соискание ученой степени  
доктора технических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена в ОАО «Уралэлектромедь» и на кафедре металлургии тяжелых цветных металлов ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина».

Официальные оппоненты: **Борбат Владимир Федорович**, доктор технических наук, профессор, ФГБОУ ВПО «Омский государственный университет им. Ф. М. Достоевского», заведующий кафедрой неорганической химии;

**Петров Георгий Валентинович**, доктор технических наук, ФГБОУ ВПО «Национальный минерально-сырьевой университет «Горный», профессор кафедры металлургии;

**Стрижко Леонид Семёнович**, доктор технических наук, профессор, ФГАОУ ВПО «Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», профессор кафедры цветных металлов и золота.

Ведущая организация: ФГУП «Государственный научно-исследовательский институт цветных металлов «ГИНЦВЕТМЕТ».

Защита состоится 12 декабря 2014 г., в 15:00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.05 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина» по адресу: 620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19, ауд. I.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б. Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан «29» октября 2014 г.

Ученый секретарь  
диссертационного совета

Сулицин Андрей Владимирович

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы исследования**

В настоящее время проблема истощения природных ресурсов, и как следствие, необходимость вовлечения в производство бедных и некондиционных руд, является актуальной в производстве металлов. При снижении содержания основного металла в перерабатываемых материалах соответственно концентрируются сопутствующие ему компоненты, поэтому попутное получение ценных элементов практически всегда дешевле извлечения их из монометаллического сырья.

Широко используемые пирометаллургические приемы переработки медьсодержащих материалов с высоким содержанием примесей (в большинстве токсичных) не отвечают современным требованиям экологической безопасности.

Экологически чистые производства, приходящие на смену существующим, призваны решать поставленные задачи комплексной переработки сырья с минимальным воздействием на окружающую среду. Для производства цветных металлов это, прежде всего, гидрометаллургические технологии, поскольку их применение позволяет: перерабатывать бедные материалы с извлечением в целевой продукт максимально возможного количества элементов; сводить к минимуму образующиеся отходы и выбросы загрязняющих веществ в атмосферный воздух.

Для медной отрасли Уральского региона создание экологически чистых технологий комплексного извлечения компонентов сырья в готовую продукцию особенно актуально, что вызвано острым дефицитом в регионе кондиционных руд. Переработка бедного сырья по устаревшим технологиям приводит к ежегодному увеличению отходов и, соответственно, к росту затрат на их утилизацию.

Не являются исключением и шламы электролитического рафинирования меди - уникальный продукт для получения не только драгоценных металлов, но также халькогенов (селена и теллура), основное количество которых извлекается из медьсодержащего сырья. Эффективность переработки медеэлектролитных шламов зависит от их химического и фазового состава, что определяется номенклатурой перерабатываемого медного рудного и вторичного сырья.

В исследования закономерностей формирования шламов, в разработку и развитие теории и практики их переработки внесли значительный вклад отечественные и зарубежные ученые: Барабошкин Н. Н., Гаев А. И., Масленицкий И. Н., Борбат В. Ф., Грейвер Т. Н., Букетов Е. А., Угорец М. З., Сошникова Л. А., Chen T., Dutrizac J., Hoffman J., Petkova E., Cooper W. Однако в литературе и практике недостаточно внимания уделено научно-методологическим основам глубокого разделения компонентов медеэлектролитного шлама гидрометаллургическими способами с целью сокращения образования и накопления опасных отходов. Ограничен выбор методов вывода из технологического цикла медеэлектролитного производства и попутного извлечения в готовую продукцию свинца, сурьмы, олова, висмута и др.

Широко используемая в настоящее время технология переработки медеэлектролитных шламов, включающая обезмеживание, окислительные обжиг и плавку, отличается получением значительного количества отходов и низкими параметрами извлечения металлов. Пирометаллургические операции, помимо этого,

характеризуются крайне негативным воздействием на окружающую среду, связанным с переводом в газовую фазу оксидов селена, теллура, мышьяка, сурьмы, возгонов свинца и других вредных примесей.

Вот почему в современной экологической и экономической ситуации при переработке медеэлектролитных шламов наиболее целесообразным представляется совершенствование технологии глубокого обогащения шламов перед плавкой с целью минимизации негативного воздействия на окружающую среду и снижения потерь драгоценных металлов с возгонами и шлаками. Кардинальным решением обозначенных проблем является новая комбинированная технология, в основе которой должны быть гидрометаллургические приемы, позволяющие разделять близкие по свойствам химические элементы с высоким извлечением их в готовую продукцию.

В условиях обеднения медьсодержащего сырья по благородным металлам и сопутствующим им халькогенам при одновременном увеличении элементов-примесей комплексная переработка медеэлектролитных шламов остается актуальной и перспективной задачей.

Основными достоинствами разработанной технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов являются: технологичность, экологическая безопасность при эксплуатации и экономическая эффективность в связи с сокращением потерь драгоценных металлов, повышением извлечения халькогенов, попутным извлечением свинца, сурьмы в богатый концентрат, снижением циркуляции вредных примесей в медном производстве.

В диссертации частично использованы результаты хоздоговорных НИОКР, выполненных в ООО «Институт Гипроникель» (г. Санкт-Петербург), ФГАОУ ВПО «Уральский Федеральный университет им. первого Президента России Б. Н. Ельцина», Институте металлургии УрО РАН в 2005–2014 гг. при непосредственном участии автора.

### **Цель работы**

Научное обоснование и создание технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов с более полным извлечением ценных компонентов в готовую продукцию и минимальным негативным воздействием шламового производства на окружающую природную среду.

### **Задачи исследования:**

- провести анализ технологических, экономических и экологических аспектов внедрения новых технологических приемов комплексной переработки медеэлектролитных шламов на основе гидрометаллургических процессов;
- изучить физико-химические и технологические свойства, фазовый состав медеэлектролитных шламов и поведение фазовых составляющих медеэлектролитных шламов в зависимости от способа их обезмеживания;
- обосновать параметры обезмеживания медеэлектролитных шламов и приемов дезинтеграции для последующего эффективного разделения фазовых составляющих полученного продукта методами флотации;
- провести проверку технологии автоклавного окислительного выщелачивания шлама и разделения халькогенидной и оксидной составляющих флотацией;
- изучить поведение компонентов флотоконцентрата в различных процессах

его переработки: выщелачивания, спекания с окислителями, плавки;

- разработать способ разложения селенидов драгоценных металлов с получением пригодного для аффинажа золота и серебра металлизированного продукта и богатых селеносодержащих растворов;

- разработать технологию комплексной переработки шламов на основе гидрометаллургических операций для получения кондиционных товарных продуктов;

- оценить эколого-экономическую эффективность применения разработанной технологии в сравнении с существующей на ОАО «Уралэлектромедь» пирометаллургической схемой переработки медьэлектролитного шлама.

### **Методы исследования**

В качестве *объекта исследования* выбраны медьэлектролитные шламы, получаемые при электрорафинировании меди на ОАО «Уралэлектромедь».

Исследования выполнены в лабораторном, укрупненном и промышленном масштабах. Использованы методы математического планирования эксперимента и физического моделирования, специализированные компьютерные программы обработки экспериментальных данных, в т. ч. математическая статистика.

Разработаны и освоены уникальные лабораторные и укрупненные установки для изучения пиро- и гидрометаллургических процессов, флотационного обогащения, дезинтеграции продуктов переработки шламов.

Использованы аттестованные современные физико-химические методы: просвечивающая электронная микроскопия – растровый электронный микроскоп Tescan 5130MM с системой микроанализа SPIRIT (ED–спектрометр); растровый электронный микроскоп JSM 6490 с приставками для энергодисперсионного и волнового микроанализа Oxford Inka и дифракции обратно рассеянных электронов EBSD HKL; дифрактометр XRD 7000C (Shimadzu); атомно-эмиссионный спектральный анализ (SPECTROFLAME, Hitachi «Z-8000»); рентгенотелевизионная система наблюдения электрокапиллярного движения капель металла в шлаковом расплаве и др.

### **Научная новизна**

1. Выявлены особенности фазового состава медьэлектролитных шламов и закономерности его трансформации в процессе гидрометаллургической переработки шламов. Впервые установлено наличие частиц золото-серебряного сплава, а также присутствие на поверхности сфероидальных комплексов халькогенидов меди–серебра частиц оксидов сурьмы и свинца, размер которых не превышает 0,1–0,5 мкм.

2. Установлен ряд и особенности последовательно-параллельных процессов, полнота прохождения и вклад каждого из которых определяется режимами автоклавного выщелачивания медьэлектролитного шлама и обеспечивает индивидуализацию фаз драгоценных металлов и примесных элементов и высокую флотационную активность шламовых пульп.

3. Выявлено значительное влияние химических и гидродинамических факторов при автоклавном выщелачивании шлама на дезинтеграцию конгломератов фаз благородных металлов и примесных элементов. Установлены оптимальные параметры автоклавного выщелачивания, обеспечивающие эффективное разделе-

ние фаз и максимальное извлечение теллура в раствор: температура – 104–106 °С, давление кислорода – 0,1 МПа, продолжительность – 4 ч, скорость абсорбции кислорода – не менее 0,001 моль  $O_2$  / м<sup>3</sup>·с·Па;

4. Причиной неполного извлечения теллура в раствор при автоклавном выщелачивании шламов с высоким содержанием сурьмы (мольное отношение  $Sb/Te > 3$ ) является не упорность первичных халькогенидов меди–серебра, а вторичное осаждение теллура в кека в виде сложных оксидных соединений с сурьмой и мышьяком. Впервые определен состав этих соединений:  $n \cdot Sb_2O_x \cdot As_2O_y \cdot TeO_z$ , где  $n = 3 - 4$ ,  $x, y = 3 - 5$ ,  $z = 2 - 3$ .

5. Наложение электрического поля в процессе обеднения шлака, получаемого при плавке обогащенного благородными металлами концентрата, способствует переносу штейно–металлических капель к расплаву металла за счет электрокапиллярного движения. Процесс ускоряется в присутствии металла–коллектора, вводимого в шлак или получаемого в результате восстановления металла из шлаковой фазы.

6. При восстановительном щелочном выщелачивании селенида серебра (синтетического и в составе флотоконцентрата) выявлены твердофазные превращения, сопровождающиеся металлизацией серебра и образованием хорошо растворимых полиселенидов щелочных металлов.

Определены значения экспериментальной энергии активации процесса восстановления элементного селена:  $157,8 \pm 12,8$  кДж/моль при температуре 78–90 °С и  $63,2 \pm 5,1$  кДж/моль при 40–72 °С; лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие.

7. Разработано гидрометаллургическое направление в переработке медьэлектролитных шламов, включающее индивидуализацию фаз драгоценных металлов и примесных элементов, разделение оксидных и халькогенидных фаз с получением концентрата драгоценных металлов и содержащего цветные металлы продукта; разложение устойчивых халькогенидов с металлизацией благородных металлов и переводом халькогенов в раствор для их последующего извлечения существующими способами.

### **Практическая значимость работы**

Разработаны и апробированы в укрупненном масштабе новые операции комплексной переработки медьэлектролитных шламов:

- подготовка шламовой пульпы к глубокому разделению фазовых составляющих флотацией при оптимальных параметрах автоклавного выщелачивания, обеспечивающих эффективное разделение фаз и максимальное извлечение меди и теллура в раствор;

- флотация кека после автоклавного выщелачивания шлама с доводкой продуктов флотации и использованием приемов их дезинтеграции для выделения богатого по драгоценным металлам и селену концентрата, а также камерного продукта (хвостов флотации), содержащих более 60 % свинца и сурьмы;

- выщелачивание обогащенного драгоценными металлами концентрата с металлизацией серебра и золота и извлечением халькогенов из растворов; получены продукты, близкие по составу к тем, которые в настоящее время

перерабатывают по существующим технологиям аффинажа золота и серебра, рафинирования селена.

– разработана и внедрена в производство технология переработки сплава серебряно–золотого, которая включает двухстадийное сорбционное выделение платины и палладия из серебряного электролита и кондиционирование золотого шлама, тем самым обеспечивается высокое качество аффинированных золота и серебра, что позволяет вовлекать в переработку продукты с широким диапазоном примесей. Экономический эффект составляет более 23 млн руб./год.

Разработан и утвержден Технологический регламент для проектирования технологии переработки шламов по схеме АОФ (автоклавное окислительное выщелачивание – флотация).

На основе разработанного Технологического регламента выполнена часть проектно-сметной документации (стадия «проект»: технология, строительная часть, автоматизация, сметы) на реконструкцию шламового производства в химико-металлургическом цехе ОАО «Уралэлектромедь».

Ожидаемый эколого–экономический эффект от внедрения разработанной технологии комплексной переработки медеэлектролитных шламов в полном объеме составит 129,2 млн руб./год при сроке окупаемости 7,7 лет.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Комплексная переработка медеэлектролитных шламов на основе ресурсо- и энергосберегающей гидрометаллургической технологии «автоклавное окислительное выщелачивание – разделение фазовых составляющих флотацией – выщелачивание флотоконцентрата – аффинаж серебра и золота», обеспечивающей снижение количества отходов и оборотных промпродуктов, попутное получение богатого свинцово–сурьмяного продукта.

2. Широко используемые пирометаллургические способы переработки медеэлектролитных шламов не обеспечивают комплексное и селективное выделение ценных компонентов, сложны по аппаратурному оформлению, наносят ущерб окружающей среде.

3. Закономерности трансформации фазовых составляющих медеэлектролитных шламов в зависимости от способа их обезмеживания.

4. Особенности поведения компонентов медеэлектролитных шламов с высоким содержанием сурьмы и теллура при их автоклавном окислительном выщелачивании и последующем разделении фазовых составляющих флотацией.

5. Автоклавное окислительное выщелачивание медеэлектролитного шлама позволяет достаточно полно перевести медь и, частично, теллур в раствор селективно от серебра и селена, а также обеспечить предварительную подготовку шлама к флотации за счет видоизменения фазовых составляющих шлама химическим и гидродинамическим воздействием.

6. Качество флотационного концентрата и селективность разделения удается повысить за счет использования ультратонкого измельчения продукта, получаемого на стадии перечистки.

7. Окислительно-восстановительные способы переработки флотоконцентрата упрощают общую технологию, обеспечивают получение металлизированного продукта, кондиционного для аффинажа благородных металлов.

### **Личный вклад автора**

Научно-теоретическое обоснование, формирование цели и направлений, постановка и непосредственное участие в проведении исследований и укрупненных испытаний, анализе и обобщении полученных результатов, в подготовке научных публикаций и патентов на изобретение, во внедрении результатов исследований, технико-экономической оценке эффективности предложенных технологий.

**Достоверность результатов** обеспечивается представительностью и надежностью исходных данных; использованием сертифицированного оборудования, современных средств и методик проведения исследований, использованием достоверных и аттестованных методик выполнения измерений. Подтверждается согласованностью данных эксперимента и научных выводов, воспроизводимостью результатов лабораторных и промышленных испытаний, положительными результатами промышленной апробации разработанных технологических решений.

### **Апробация результатов**

Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на:

- IV, V Всесоюзных совещаниях по химии и технологии халькогенов и халькогенидов (Караганда, 1990, 1995);
- II, III Международных конференциях «Металлургия благородных и редких металлов» (Донецк, 1997, 2000);
- II Международной конференции и выставке «Драгоценные металлы и камни – проблемы добычи и извлечения из руд, песков и вторичного сырья» (Иркутск, 2001);
- XVII, XIX Международных Черняевских совещаниях по химии, анализу и технологии платиновых металлов (Москва, 2001; Новосибирск, 2010);
- Международных совещаниях «Современные проблемы обогащения и комплексной переработки минерального сырья – Плаксинские чтения» (Владивосток, 2008; Казань, 2010; Петрозаводск, 2012; Томск 2013);
- V Международном конгрессе «Цветные металлы 2013» (Красноярск, 2013).

### **Публикации**

Материалы диссертации использованы при написании монографии и учебного пособия для вузов.

По теме диссертации опубликованы 48 научных работ, в том числе 11 статей, опубликованных в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК, получено 14 авторских свидетельств и патентов РФ, в том числе внедренных в производство.

### **Структура и объем работы**

Диссертация состоит из введения, 6 глав, заключения и 12 приложений, изложенных на 322 страницах машинописного текста, содержит 100 рисунков и 82 таблицы; список литературы состоит из 197 наименований.



## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во **введении** отмечена актуальность работы, сформулированы цель и задачи исследований, научная новизна и защищаемые положения.

В **первой главе** приведены современные представления о макромеханизме образования и свойствах анодных шламов, образующихся при электролитическом рафинировании меди.

Проведен критический анализ существующих операций и технологических схем переработки медеелектролитных шламов; отмечено, что выбор эффективного способа переработки медеелектролитных шламов зависит напрямую от их химического и фазового состава, на который влияет в большей степени качество используемого сырья, т. е. состав анодной меди.

Применяемая в настоящее время технология переработки медеелектролитных шламов: обезмеживание, удаление халькогенов и окислительная плавка – хорошо отработана, предполагает использование доступного оборудования, которое постоянно совершенствуется, обеспечивая получение селена и теллура, а также содержащего драгоценные металлы сплава Доре. Наиболее узкий передел этой схемы – сложная плавка обезмеженного шлама. Кроме основного сырья, на плавильных печах перерабатывают значительное количество оборотных отходов от плавки и рафинирования сплава ССЗ, аффинажного передела, а также производства селена и теллура (рисунок 1).

Плавка шлама сопровождается потерями ценных компонентов с выбросами пылегазовой фазы и твердыми отходами. Глубокая очистка отходящих газов с целью минимизации негативного воздействия на атмосферный воздух, а также переработка отходов для извлечения драгоценных и редких металлов из отходов требуют серьезных финансовых затрат.

В условиях обеднения медного сырья, когда содержание золота и серебра в шламах снизилось в несколько раз, существующие схемы характеризуются: большим количеством отходов, затрат топливно–энергетических ресурсов, длительностью процесса и высоким уровнем незавершенного производства (НЗП).

В условиях ОАО «Уралэлектромедь» при переработке 100 т шламов образуются:

- 25 т пылей свинецсодержащих;
- 68 т силикатных шлаков;
- 31 т медистой очистки (шлаков);
- 12–18 т выломок огнеупорной футеровки печей.

Извлечение серебра и золота в сплав серебряно–золотой (сплав Доре) составляет, соответственно, 90,7 и 97,3 %.

**Широко используемые пирометаллургические способы переработки не обеспечивают комплексное и селективное выделение ценных компонентов, сложны по аппаратурному оформлению, наносят ущерб окружающей среде.**

При этом плавка шламов была и остается на сегодняшний день мегаоперацией, способной разделить оксидные компоненты шлама (примеси) и халькогенидные – целевые продукты с последующим извлечением из них золота, серебра, селена и теллура.



Рисунок 1 – Общая схема образования и движения отходов и оборотных продуктов при плавке на сплав серебряно-золотой

Показано, что разработка эффективной технологии, направленной на комплексную переработку медеелектролитных шламов и преодолевающей негативы пирометаллургической обработки сырья, особенно актуальна для отечественных шламовых производств. Привлекают внимание гидрометаллургические процессы, позволяющие как обогащать сырье, так и разделять близкие по свойствам, составляющие его компоненты.

Проведен анализ перспективных разработок в области обогащения и переработки шламов, а также разделения его отдельных составляющих: гидрохлорирования и флотационного обогащения, окислительно-восстановительного и электрохимического выщелачивания шламов.

Комплексная переработка шламов на основе гидрометаллургических процессов направлена на снижение количества промпродуктов и отходов, рост извлечения полезных компонентов и минимизацию воздействия шламового производства на окружающую среду. В целом эти факторы окажут положительное влияние на снижение себестоимости продукции в медерафинировочном производстве.

Во **второй** главе представлены результаты исследования и разработки процесса комплексной переработки медеелектролитных шламов путем окислительного выщелачивания в сернокислой среде с последующим разделением фазовых составляющих получаемого кека флотацией.

### Закономерности трансформации фазовых составляющих медьэлектролитных шламов в зависимости от способа их обезмеживания.

Состав черновой меди ряда уральских медеплавильных заводов, отходов цветных металлов обуславливает высокое содержание свинца и сурьмы в медных анодах и, соответственно, в медьэлектролитных шламах.

Для изучения физико-химических свойств и проведения экспериментов использованы представительные пробы шлама ОАО «Уралэлектромедь». Средний состав проб необезмеженного шлама, %: 17,2 Cu, 18,3 Pb, 11,1 Sb, 0,7 Sn, 3,0 As, 5,1 Se, 2,7 Te, 0,36 Au, 11,8 Ag; шлама, обезмеженного в производственных условиях, %: 3,3 Cu, 27,1 Pb, 12,1 Sb, 0,2 Sn, 2,1 As, 8,6 Se, 4,3 Te, 0,57 Au, 19,1 Ag.

Сложная структура продукта, в частности сфероидальная форма частиц селенидов/теллуридов меди-серебра с находящимися внутри сфер оксидами и сульфатами свинца и сурьмы, формируется в процессе огневого рафинирования и кристаллизации анодной меди. При электролитическом рафинировании меди и формировании шлама происходит изменение фазовых составляющих с замещением меди серебром в халькогенидной фазе, образование с участием кремнекислоты и присутствующих оксидов металлов-примесей матричной составляющей шлама.

Из данных фазового анализа исходных продуктов (таблица 1, рисунок 2) следует, что в необезмеженных шламах ОАО «Уралэлектромедь» присутствуют зерна селенотеллурида меди-серебра, которые представлены характерными для медных шламов сфероидальными частицами и раковинами типичного состава – от  $\text{Cu}_{1,3}\text{Ag}_{0,9}(\text{Se}, \text{Te}, \text{S})$  до  $\text{Cu}_{0,3}\text{Ag}_{1,7}(\text{Se}, \text{Te}, \text{S})$ .

Таблица 1 – Химический состав типичных зерен необезмеженного шлама, %

Структурная составляющая	S	Cu	As	Se	Ag	Au	Sb	Te	Pb	Cl	O
Селенотеллурид серебра	1,5	7,5-29,6	–	19,3	33,9-62,5		–	7,3	–	–	–
Матричная составляющая	3,3	14,8-29,6	9,9	5,6	5,6-10,1		2,5-23,7	–	12,5	1,2	24
Ag–Au сплав	–	–	–	–	20,1	79,9	–	–	–	–	–
Pb–S–O	14,2	1,4			0,21		–		69,2		15
Pb–Sb–S–O	7,6	1,9			–		11,8		60,0		19
PbSO <sub>4</sub>	11,2	0,96							67,3		21
Pb–Sb–O		1,7					27,8		58,1		11

Мольное соотношение  $\text{Ag}/(\text{Se}+\text{Te}) \sim 1,5$  свидетельствует о преимущественной ассоциации серебра с селенотеллуридной фазой и низкой вероятности присутствия заметного количества металлического серебра: действительно, серебро представлено тремя фазовыми составляющими, из которых преобладающей является его селенотеллурид.

Свинец диагностирован в составе нескольких соединений: оксидов сурьмы-свинца, сульфата свинца и оксисульфида свинца (общей формулой  $\text{Pb}_4\text{S}_5\text{O}_{11}$ ), причем последний преобладает и в значительной степени ассоциирован с зернами селенотеллурида меди-серебра. Зерна свинцовой фазы, отвечающей общей химической формуле  $\text{Pb}_4\text{S}_5\text{O}_{11}$ , гомогенны; в большинстве случаев присутствуют в

сростках с сульфатом свинца, который, очевидно, образуется при электрорафинировании анодной меди.

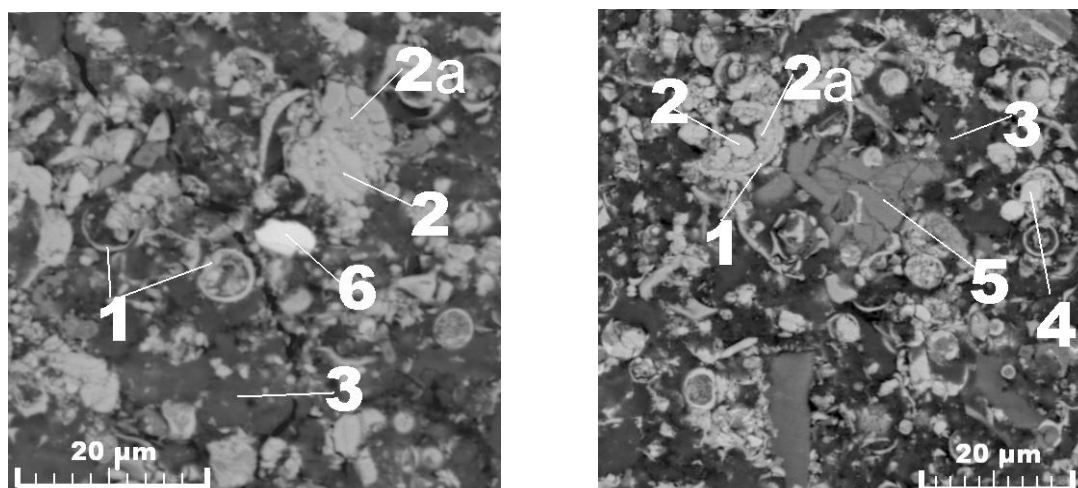


Рисунок 2 – Строение необезмеженного шлама: 1 –  $(\text{Cu,Ag})_2(\text{Se,Te})$ ; 2 – фаза  $\text{Pb-S-O}$ ; 2a – сульфат свинца; 3 – матричная составляющая; 4 – оксид  $\text{Pb-Sb-S}$ ; 5 – оксид  $\text{Sb-As-Pb-Bi}$ ; 6 – золотой сплав

Небольшая доля свинца связана с сурьмой и образует оксиды  $2\text{PbO} \cdot \text{Sb}_2\text{O}_3$ , содержащие порядка 1,4 % железа, и оксиды  $\text{Pb-Sb-S-O}$ , покрытые толстой пленкой сульфата свинца, что свидетельствует об их превращении в процессе электролиза; пленки селенотеллурида меди-серебра на поверхности этой фазы отсутствуют.

Впервые в медеелектролитных шламах обнаружено присутствие на поверхности сфероидальных частиц из халькогенида меди-серебра тончайшей «сыпи» частиц из смеси сульфата свинца с оксидами сурьмы и мышьяка, размер которых не превышает 0,1–0,5 мкм (рисунок 3). Подобное наложение фазовых составляющих друг на друга в значительной степени осложняет гидрометаллургические процессы.

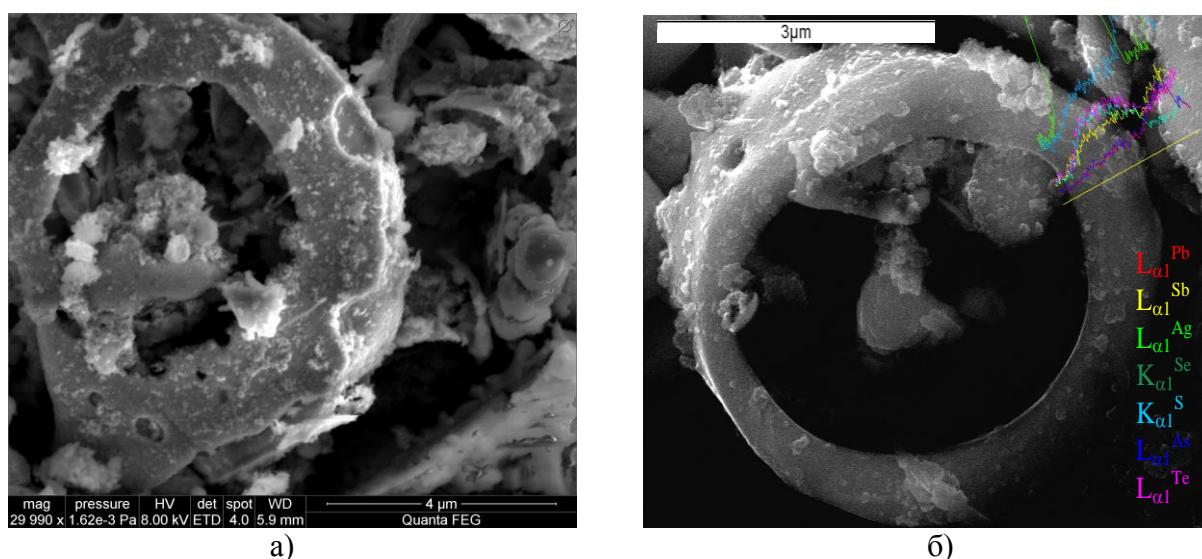


Рисунок 3 – Топография поверхности (а) и линейные спектры распределения элементов в зернах селенотеллурида меди-серебра (б) исходного шлама

Особенностью необезмеженного шлама ОАО «Уралэлектромедь» является высокое содержание сурьмы и мышьяка в матричной составляющей, которая представлена оптически гомогенными стеклообразными частицами с переменным по объему зерна составом и представляет собой сложную смесь соединений меди, сурьмы, мышьяка, свинца, селена, кислорода и серебра, причем последнее содержится в значительных количествах – 5,6–10,1 % (таблица 1).

Структура медеелектролитного шлама, обезмеженного жидкофазной сульфатизацией в промышленных условиях, значительно проще необезмеженного; основными фазовыми составляющими являются селенотеллурид серебра, сульфат и антимонат свинца, оксиды сурьмы-мышьяка (таблица 2, рисунок 4).

Таблица 2 – Состав основных фазовых составляющих обезмеженного шлама, %

Фазы	S	Cu	As	Se	Ag	Sb	Te	Pb	O
Селенотеллурид серебра	1,7	1,8	-	20,7	70,9	-	4,5	-	-
Сульфат свинца	10,5	0,41	-	-	-	-	-	68,0	21
Pb-Sb-S-O	7,7	0,70	-	-	-	21,9	-	49,9	20
As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,2	0,98	10,0	-	-	60,7	-	-	23

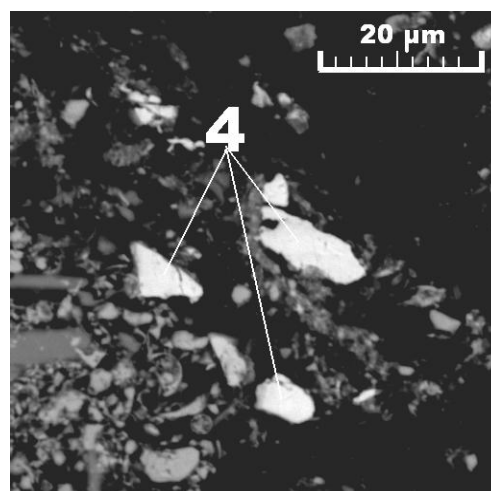
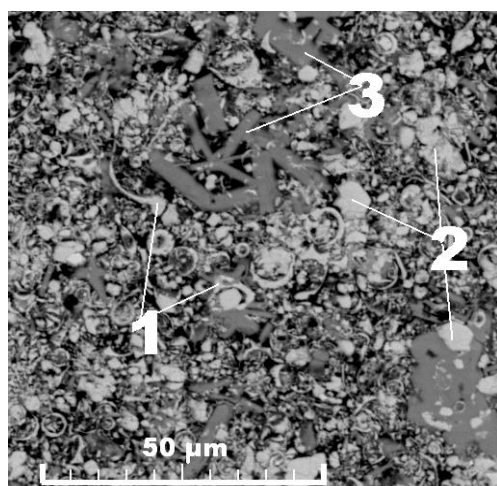


Рисунок 4 – Структура пробы обезмеженного медного шлама ОАО «Уралэлектромедь»: 1 – Ag<sub>2</sub>(Se,Te); 2 – сульфат свинца; 3 – оксид Sb–As; 4 – золото металлическое

Состав оксисульфида свинца, заполняющего сфероидальные частицы селенида серебра, в процессе сульфатизации меняется, структура его разрыхляется за счет выщелачивания включений сложных оксидов меди-сурьмы-мышьяка. Как следует из рисунка 4, количество серповидных и кольцеподобных образований, заполненных белой массой, заметно меньше: в процессе сульфатизации происходит разрушение части сростков фаз свинца и серебра.

Впервые в пробах необезмеженного и обезмеженного шлама выявлено элементное золото или золотосеребряный сплав в виде индивидуальной фазы, не растворимой в концентрированной серной кислоте.

Присутствующие в медеелектролитном шламе вещества по фазовому составу делятся на две большие группы: первая представлена оксидными соединениями и сульфатами; вторая – халькогенидами (преимущественно селенидами) цвет-

ных и благородных металлов, а также золотом и серебром в металлической фазе, что предопределяет возможность разделения фазовых составляющих шлама физическими способами, например, флотацией.

Экспериментально установлено, что удовлетворительное разделение фаз напрямую возможно только для простых по составу шламов, в которых минимальна степень ассоциации фазовых компонентов. Комплекс соединений, образующих «матричную фазу», и пленки, покрывающие минералы, искажают их поверхностные свойства и препятствуют процессу флотации, поэтому для разделения фазовых составляющих шлама необходимо не только глубокое обезмеживание исходного шлама и разрушение сростков селенотеллурида серебра с сульфатом и окисульфидом свинца, но и дезинтеграция минеральных индивидов.

Опытным путем доказано, что отсутствие удовлетворительного разделения фаз свинца и серебра при флотации необезмеженных шламов обусловлено тем, что оксидная матричная составляющая содержит до 10 % серебра. Предварительное разрушение ее механическими методами, а также обезмеживание измельченного шлама в циклонном аэраторе не обеспечило удовлетворительного извлечения серебра в концентрат, а свинца – в хвосты флотации, что обусловлено, в первую очередь, особенностями химического и фазового состава исследуемых шламов, а именно высоким содержанием в них сурьмы и мышьяка, образующих матричную составляющую.

Применяемый на ОАО «Уралэлектромедь» метод обезмеживания шламов сульфатизацией в концентрированной серной кислоте позволяет растворить матричную составляющую шлама и тем самым выделить содержащиеся в ней фазы сурьмы, свинца и мышьяка в виде свободных зерен, провести выщелачивание меди из селенотеллурида меди-серебра, окислить окисульфид свинца до сульфата. Однако результаты опытов по разделению фазовых составляющих шлама флотацией после его сульфатизации в производственных условиях также неудовлетворительны.

Для выяснения причин изучены свойства кека после сульфатизации шлама с использованием синтетических смесей. Эксперименты включали в себя флотацию специально приготовленных образцов смесей селенида серебра с сульфатом свинца, которые отличались между собой содержанием сурьмы.

Флотацию полученных кеков проводили в серноокислом растворе, содержащем 5 г/дм<sup>3</sup> меди и 25 г/дм<sup>3</sup> серной кислоты. В качестве депрессора сульфата свинца использовали жидкое стекло, собирателя халькогенидов и металлической фазы – бутиловый аэрофлот DSP-013, вспенивателя – метилизобутилкарбинол (МИБК).

Поведение полученных продуктов при флотации диаметрально противоположно. В первом случае – при отсутствии сурьмы – материал, поступающий на флотацию, практически нацело переходил в концентрат. Во втором случае даже при больших расходах вспенивателя и собирателя флотация не шла.

Полученные результаты свидетельствуют о сложном характере формирования твердой фазы на стадии разбавления пульпы после сульфатизации шлама. При температуре 150–160°C и выше частично растворяются серебро и селен, которые затем при выщелачивании осаждаются в виде вторичного селенида серебра. Центрами кристаллизации вторичного селенида серебра выступают час-

тицы сульфата свинца, о чем свидетельствует отсутствие камерного продукта при флотации. Свежеосажденный селенид серебра в присутствии легко гидролизующегося сульфата сурьмы покрывается тонкой пленкой гидроксидов сурьмы, что препятствует его флотированию.

Установлено, что при вводе сернокислого железа (II) в пульпу сульфатизации шлама в момент ее водного выщелачивания получает развитие реакция преимущественного концентрирования серебра и селена в виде нерастворимого  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Наряду с восстановительными свойствами, двухвалентное железо обладает способностью адсорбироваться на поверхности сульфата свинца и подавлять его флотацию. Наличие в пульпе ионов  $\text{Fe}$  (II) уже в момент разбавления пульпы меняет структуру образующихся осадков. Сурьмяная фаза в этом случае образует хорошо сформированные зерна округлой формы, при флотации переходящие в камерный продукт.

Концентрат флотации кека сульфатизации, полученный в опыте с введением восстановителя в раствор выщелачивания (рисунок 5), характеризуется хорошей индивидуализацией фаз  $\text{Ag}_2\text{Se}$ . Зерна селенида серебра представлены крупными кристаллами правильной формы размером до 10–15 мкм. Часть зерен имеет плотную структуру (таблица 3, фаза  $\text{Ag}_2\text{Se}$ -2) и практически не содержит примесных элементов, часть испещрена порами, в качестве включений в которых диагностирован сульфат свинца.

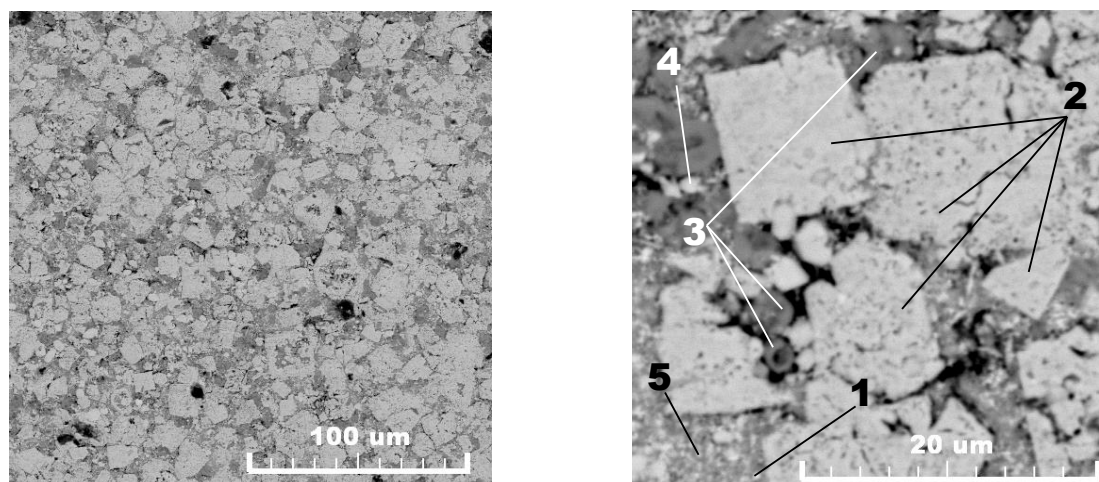


Рисунок 5 – Общий вид и строение пробы концентрата флотации кека сульфатизации: 1 – включения металлического Au–Ag сплава в сурьмосодержащей фазе; 2 –  $\text{Ag}_2\text{Se}$ ; 3 – Sb-фаза; 4 –  $\text{PbSO}_4$ ; 5 – Sb-фаза с включениями  $\text{PbSO}_4$  и других частиц

Таблица 3 – Средний состав и состав основных фазовых составляющих концентрата флотации кека сульфатизации, %

Структурная составляющая	Pb	S	Ag	Sb	As	Se	Te	O
Средний состав	7,0	2,5	50,9	2,0	0,74	22,9	-	16
$\text{Ag}_2\text{Se}$ -1	3,0	0,78	69,7	-	-	26,5	-	-
$\text{Ag}_2\text{Se}$ -2	-	-	74,0	-	-	25,9	-	-
Фаза сурьмы	-	5,5	3,8	41,1	1,1	1,8	17,8	29

Сочетание сульфатирующей разварки шлама и флотации могло бы стать основой гидрометаллургической схемы переработки медеэлектролитных шламов,



но введение значительного количества  $\text{FeSO}_4$  (до 20 г/дм<sup>3</sup>) в оборотные растворы, направляемые на электролитическое рафинирование меди или получение высоко-сортного сульфата меди, недопустимо, что сводит на нет возможность переработки шламов по разработанной схеме.

**Особенности поведения компонентов медеелектролитных шламов с высоким содержанием сурьмы при их автоклавном окислительном выщелачивании и последующем разделении фазовых составляющих флотацией.**

Обезмеживание медеелектролитных шламов в автоклавах хорошо исследованный процесс, но отсутствие в литературе систематических данных о поведении халькогенов при *автоклавном окислительном выщелачивании* (АОВ) шламов с высоким содержанием свинца и сурьмы вызвало интерес к оценке извлечения селена и теллура в раствор, как функции температуры, условий перемешивания и аэрации пульпы в широком диапазоне изменения этих параметров.

Исследование закономерностей поведения теллура при АОВ шламов электрорафинирования меди ОАО «Уралэлектромедь», отличающихся сложным химическим составом, проводили на 10 пробах шламов, состав которых отражает присущее шламам колебание отношений  $\text{Ag/Pb}$  (1,08–2,47),  $\text{Sb/Te}$  (2,19–3,69),  $\text{Ag/(Se+Te)}$  (0,89–1,51),  $\text{As/Te}$  (0,95–1,79). При проведении опытов варьировали температуру, давление кислорода, условия массообмена в автоклаве.

При вариантных значениях температуры, интенсивности перемешивания и давления кислорода процесс окисления халькогенидов меди-серебра протекает весьма интенсивно: во всем исследованном диапазоне параметров за 1 ч в раствор извлекается 95–98 % меди. Однако увеличение продолжительности от 1 до 15 ч, повышение давления кислорода (0,1–0,2 МПа), температуры (105 °С, 120 °С) при прочих равных условиях не влияют на поведение теллура и не способствуют высокому (более 50–60%) извлечению теллура в раствор.

Применение методов механоактивации шлама для снижения упорности халькогенидов меди-серебра дало эффект: при выщелачивании предварительно обработанного в планетарной мельнице шлама значительно возрос переход в растворы селена (с 0,5 до 19,3 %), но не теллура.

Учитывая малую зависимость извлечения теллура в раствор от температуры, давления кислорода и продолжительности выщелачивания в исследованном диапазоне параметров, используя всю совокупность экспериментальных данных, оценили влияние на извлечение теллура степени насыщенности пульпы кислородом, которая количественно описывается величиной скорости абсорбции кислорода  $U_0$  и характеризует интенсивность массообмена в автоклаве (рисунок 6).

Соответствующие уравнения регрессии, математически описывающие влияние данных параметров на степень извлечения теллура:

$$Y_{120} = 64,177 + 0,644X_1 - 1,784X_2 - 0,073X_1^2 + 0,025X_2^2 + 0,010X_1X_2,$$

$$Y_{105} = 56,942 + 1,427X_1 - 0,656X_2 - 0,085X_1^2 + 0,0065X_2^2 + 0,0052X_1X_2,$$

где  $Y$  – извлечение теллура в раствор;  $X_1$  – продолжительность процесса;  $X_2$  – скорость абсорбции кислорода.



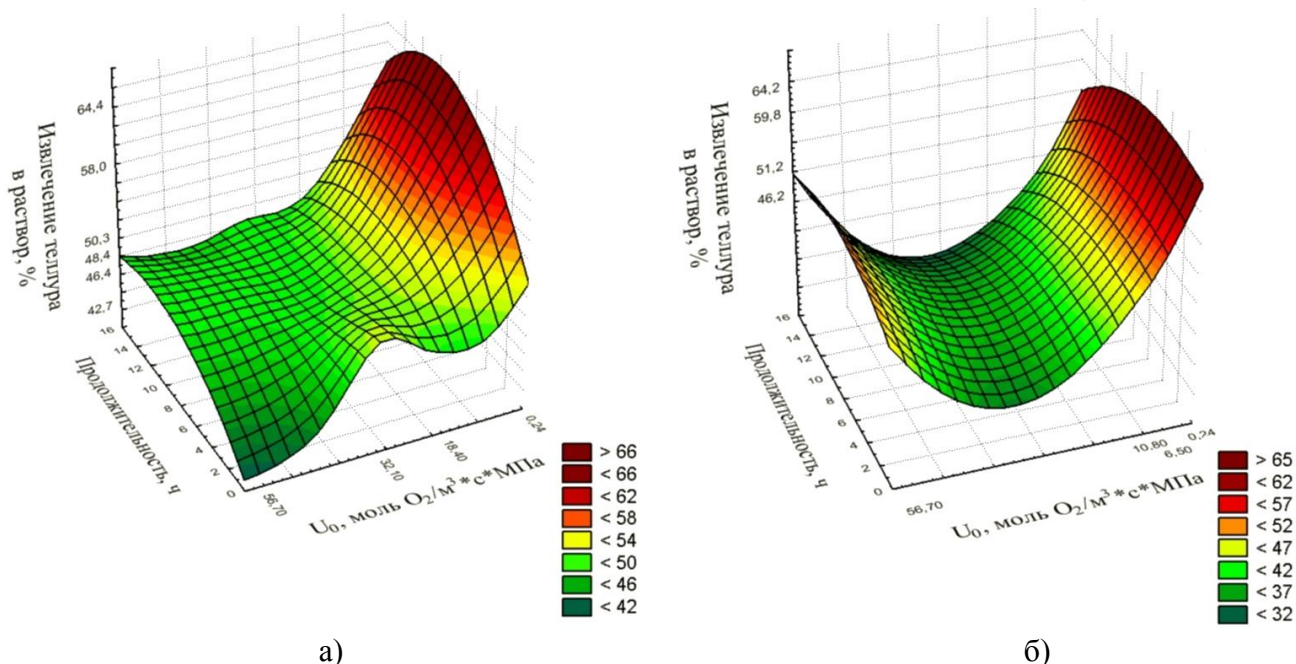


Рисунок 6 – Зависимость извлечения теллура в раствор от продолжительности и скорости абсорбции кислорода при температуре 105 °C (а) и 120 °C (б)

Снижение скорости абсорбции пульпы кислородом (уменьшение  $U_0$ ) способствует повышению извлечения в раствор теллура от 40–50 % до 60–65 %, что ставит под сомнение высказанную ранее гипотезу об определяющем влиянии глубины разложения халькогенидов меди-серебра на переход теллура в раствор. Иначе, с усилением окислительных условий при выщелачивании шлама извлечение теллура в раствор должно было расти.

Изучение исходных шламов и кеков выщелачивания показало, что вне зависимости от условий выщелачивания и состава исходных шламов, содержание теллура в халькогенидной составляющей кеков находится на уровне чувствительности метода анализа, меди – стабильно низкое и составляет десятые доли процента.

При АОВ медеелектролитных шламов переход теллура в раствор с ростом скорости абсорбции кислорода более вероятен с образованием смешанных оксидов сурьмы-теллура (VI), чем сурьмы-теллура (IV), поскольку с усилением окислительных условий возрастает доля теллура в форме теллурат-иона; а растворимость теллуратов металлов ниже, чем теллуритов. Характер приведенной зависимости при 105 °C (рисунок 6, а) свидетельствует об образовании вариантного состава сурьяно-теллуриновых оксидных фаз, отличающихся различной степенью растворимости в сернокислых средах. При повышении температуры (рисунок 6, б) этот эффект, по всей вероятности, нивелируется изменением растворимости соединений в данных условиях.

Соосаждение теллура с сурьмой и висмутом при низком содержании этих элементов ( $Sb/Te < 1$ ) не оказывает существенного влияния на извлечение теллура в раствор при выщелачивании. В исследуемых шламах молярное отношение  $Sb/Te > 3$ , что в значительной степени влияет на поведение теллура при АОВ. Косвенным свидетельством этому является распределение теллура между

продуктами флотации: значительная его часть, наряду с сурьмой и свинцом, концентрируется в камерном продукте.

В исходных шламах и продуктах выщелачивания диагностированы три типа сурьмяных фаз. Сурьмяные фазы первого типа практически не содержат серебра и редких халькогенов и присутствуют преимущественно в виде индивидуальных, хорошо оформленных зерен, состав которых удовлетворительно воспроизводится по всему объему пробы и мало меняется в процессе выщелачивания.

Фазы второго типа, обогащенные серебром и селеном, имеют переменный состав и локализуются в полостях халькогенидных частиц, а также выступают в качестве матричной составляющей. По мере увеличения продолжительности обезмеживания содержание серебра в них падает.

Зерна сурьмяной фазы третьего типа по строению близки к зернам второго типа, однако обогащены теллуром, %: Pb – 15, Sb – 40, As – 10, Ag – 0,2, Te – 7.

Опыты по флотации одного из кеков выщелачивания показали (таблица 4), что теллур, наряду с сурьмой и мышьяком, присутствует в кеках АОВ в окисленном состоянии и при флотации концентрируется преимущественно в хвостах и промпродуктах. Так как содержание теллура в халькогенидах выщелоченного шлама чрезвычайно мало, его извлечение в концентрат обусловлено механическим захватом оксидных фаз камерного продукта при флотации. Выполненные с учетом этого оценочные расчеты дают достаточно большое содержание в кеках АОВ сурьмяной фазы третьего типа – порядка 20 %. Поскольку основным носителем теллура в исходных шламах являются халькогениды меди-серебра, а в кеках выщелачивания – оксидные сурьмусодержащие соединения, становится очевидным, что их образование происходит в процессе автоклавной обработки шламов.

Таблица 4 – Состав продуктов флотации кеков автоклавного выщелачивания и распределение основных компонентов между ними

Наименование	Выход, %	Содержание, %					Распределение, %				
		Ag	Se	Te	Sb	As	Ag	Se	Te	Sb	As
Хвосты	51,7	0,2	0,11	1,9	16,8	1,94	0,5	0,8	67,9	69,6	65,3
Пп	8,7	6,0	2,4	1,6	15,9	2,0	2,5	2,8	10,0	11,1	11,3
Фк	39,6	51,0	18,0	0,8	6,1	0,9	97,0	96,4	22,1	19,3	23,5
	100	20,8	7,4	1,4	12,5	1,5	100	100	100	100	100

Проведены электронно-микроскопические исследования химического состава отдельных фаз хвостов флотации на растровом электронном микроскопе JSM 6490. Среди 8 проанализированных оксидных фаз присутствует богатая по теллуру и сурьме, не встречаемая в исходном сырье оксидная фаза, состав которой следующий, %: 39,15 Sb, 5,08 Te, 5,53 As, 21,07 Pb, 20,6 O.

По совокупности данных по содержанию основных элементов сурьмяно-теллуровой фазы хвостов флотации впервые определен состав этих соединений:  $n \cdot \text{Sb}_2\text{O}_x \cdot \text{As}_2\text{O}_y \cdot \text{TeO}_z$ , где  $n = 3-4$ ,  $x, y = 3-5$ ,  $z = 2-3$ .

Присутствующий в оксидной форме свинец, вероятно, изначально играет роль подложки или центра кристаллизации, на котором происходит отложение сложной оксидной фазы отмеченного состава.

Таким образом установлено, что причиной неполного извлечения теллура в раствор при автоклавном выщелачивании шламов с высоким содержанием сурьмы (мольное отношение  $\text{Sb/Te} > 3$ ) является не упорность первичных халькогенидов меди-серебра, а вторичное осаждение теллура в кек в виде сложных оксидных соединений с сурьмой и мышьяком.

Переход в раствор селена при  $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 0,1\text{ МПа}$  незначителен; с увеличением температуры наблюдали рост извлечения селена в раствор, причем это характерно для селена, превышающего стехиометрическое соотношение  $\text{Ag/Se}$  селенида серебра. При кратковременном выщелачивании (не более 2 ч) при повышенной (до  $120\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) температуре абсолютные количества перешедшего в раствор селена невелики. Однако, при более длительном выщелачивании (6–15 ч) степень извлечения селена в раствор резко возрастает за счет глубокого выщелачивания из шлама избыточного относительно селенида серебра селена.

Автоклавное окислительное выщелачивание шлама позволило за счет химического и гидромеханического воздействия не только перевести в раствор более 98 % меди и 60 % теллура, но также видоизменить фазовые составляющие шлама: зерна оксидных фаз индивидуализировались в значительной степени. Несмотря на интенсивность перемешивания и химические превращения, значительного измельчения материала не наблюдали, характерная для медного шлама структура сохранилась: основные фазы – сфероидальные частицы халькогенидов серебра с ядром из соединений свинца и сурьмы, а также сложные оксидные фазы вне частиц изменились незначительно.

Исследование кека АОВ показало, что в процессе удаления меди и теллура при выщелачивании халькогенидные частицы подвергаются сильнейшей коррозии. Однако характерные свинцово-сурьмяные наросты на их поверхности отсутствуют, частицы халькогенидов после выщелачивания выглядят абсолютно гладкими (рисунок 7).

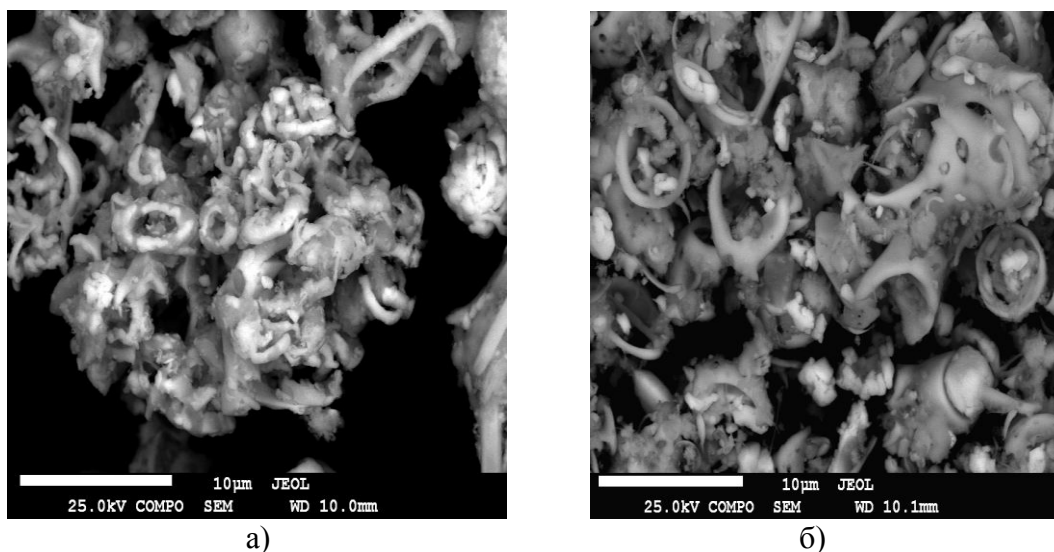


Рисунок 7 – Общий вид частиц исходного шлама (а), кека автоклавного выщелачивания (б)

По совокупности экспериментальных данных установлен ряд и особенности последовательно-параллельных процессов, полнота прохождения и вклад каждого из которых определяется режимами автоклавного выщелачивания

медьэлектролитного шлама и обеспечивает индивидуализацию фаз драгоценных металлов и примесных элементов и высокую флотационную активность шламовых пульп:

1. Выщелачивание меди и теллура из селенотеллурида меди-серебра;
2. Растворение матричной составляющей и оксидных частиц с поверхности халькогенидов с переводом в жидкую часть пульпы сурьмы, мышьяка, серебра и других элементов, входящих в их состав;
3. Обменное взаимодействие серебра, перешедшего в раствор из матричной составляющей, с селенотеллуридами меди-серебра переменного состава;
4. Окисление перешедших в жидкую часть пульпы сурьмы и мышьяка до высших степеней окисления и вторичное их осаждение в форме малорастворимых соединений: сложных оксидов сурьмы-мышьяка и сурьмы-свинца.

**Автоклавное окислительное выщелачивание (АОВ) медьэлектролитного шлама позволяет не только достаточно селективно и полно перевести медь и, частично, теллур из шлама в раствор, не затрагивая в целом серебро и селен, но и провести предварительную подготовку шлама к флотации, включающую видоизменение фазовых составляющих шлама как химическим, так и гидродинамическим воздействием.**

Установлены причины, обуславливающие изменение флотационной активности компонентов шлама в зависимости от условий автоклавного выщелачивания (температуры 105–120 °С, давления кислорода (0,02–0,4 МПа), условий перемешивания – числа оборотов мешалки (600–2800 об/мин) и аэрации пульпы  $U_0 = < 0,19–56,7$  моль  $O_2/m^3 \cdot c \cdot MPa$ ).

Изучение влияния продолжительности обезмеживания на показатели флотации кеков АОВ ( $t = 105$  °С,  $P_{O_2} = 0,1$  МПа,  $n = 2800$  об/мин,  $U_0 = 56,7$  моль  $O_2/m^3 \cdot c \cdot MPa$ ) показало, что удовлетворительное разделение фаз свинца и серебра происходит после 4 ч выщелачивания (рисунок 8).

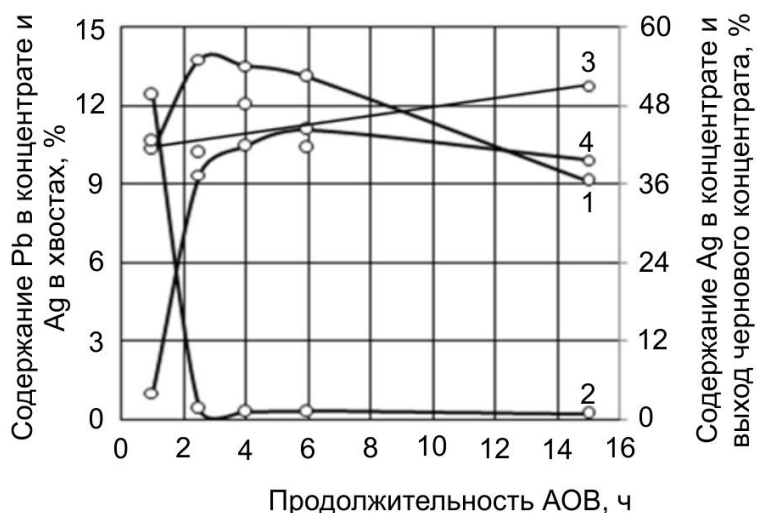


Рисунок 8 – Показатели флотации в зависимости от продолжительности автоклавного выщелачивания шлама (скорость перемешивания 2800 мин<sup>-1</sup>):  
1 – содержание свинца в концентрате;  
2, 3 – содержание серебра в хвостах и концентрате соответственно;  
4 – выход черного концентрата

Несмотря на то, что при флотации кеков после более кратковременной обработки были получены концентраты приемлемого качества, показатели флотации нельзя признать удовлетворительными: низкий выход концентрата, высокое содержание серебра в хвостах и большое количество оборотных промпродуктов.

Подъем температуры до 120 °С способствует более полному удалению из концентрата примесей свинца и сурьмы, а ее снижение до 80 °С – к получению нефлотуемых пульп. Несмотря на положительное влияние температурного фактора, его нельзя рассматривать как метод улучшения показателей флотации, поскольку повышение температуры влечет за собой нежелательный рост извлечения селена в растворы автоклавного выщелачивания.

С ростом продолжительности выщелачивания помимо улучшения качества продуктов флотации изменяются флотационные свойства пульпы: возрастает скорость флотации, сокращается количество оборотных промпродуктов, снижается потребность в реагентах. Максимальное разделение фаз свинца и серебра было достигнуто при 15-часовом выщелачивании и максимальной интенсивности перемешивания (рисунок 9). По сравнению с концентратом, полученным после шестичасового выщелачивания, содержание свинца снизилось в 1,4 раза – с 13,1 до 9,1 %.

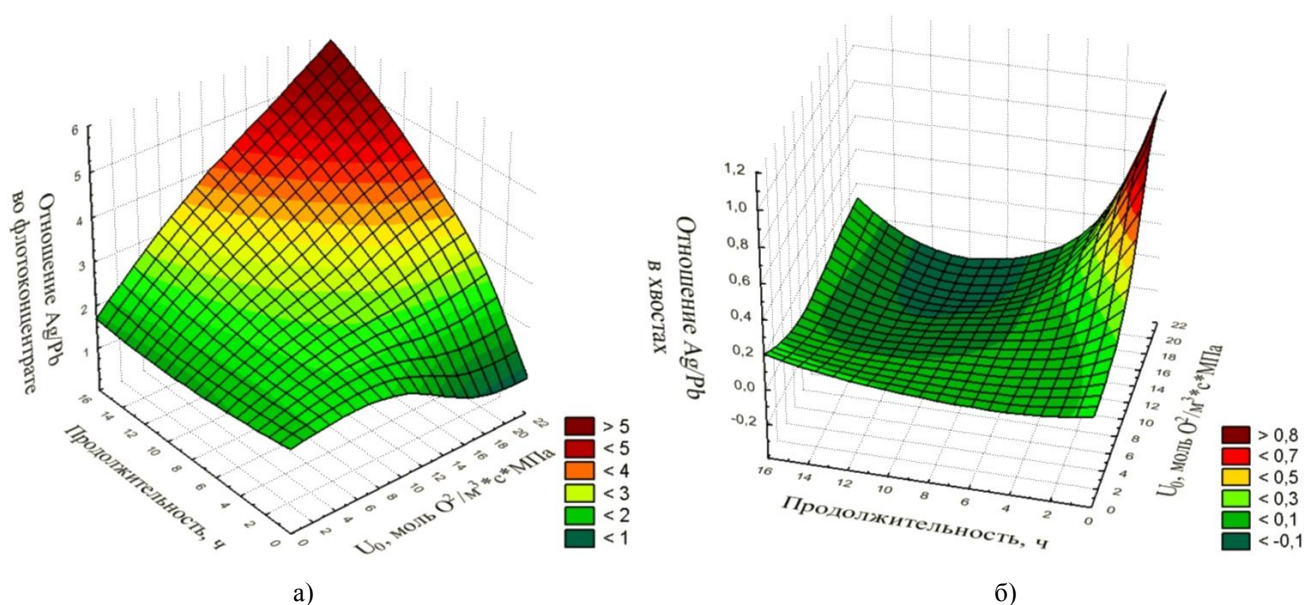


Рисунок 9 – Влияние продолжительности выщелачивания и абсорбции кислорода на качество флотоконцентрата (а) и хвостов (б) при температуре 105 °С

Соответствующие уравнения регрессии, математически описывающие влияние  $U_o$  ( $X_1$ ) и  $\tau$  ( $X_2$ ) на соотношение  $Ag / Pb$  в концентрате и хвостах флотации:

$$Y^{\text{Фк}}_{105} = 1,53 + 0,026X_1 + 0,074X_2 - 0,00176X_1^2 + 0,0050X_2^2 + 0,0135X_1X_2,$$

$$Y^{\text{хв}}_{105} = 0,3906 - 0,0021X_1 - 0,101X_2 + 0,00065X_1^2 + 0,0062X_2^2 - 0,0018X_1X_2.$$

При выбранных оптимальных параметрах автоклавного выщелачивания (температура 104–106 °С, давление кислорода 0,1 МПа, скорость абсорбции кислорода не менее 0,001 моль  $O_2 / m^3 \cdot ч \cdot Па$ ) были получены флотоконцентраты с содержанием благородных металлов до 45–50 % и селена – 18–20 %, хвосты флотации – с содержанием 40 % свинца и 20 % сурьмы – при высоком извлечении компонентов в продукты флотационного обогащения (таблица 5).

Таблица 5 – Основные результаты обогащения шлама по схеме «автоклавное окислительное выщелачивание – флотация (АОФ)»

Показатели флотации	Содержание / извлечение компонентов, %							
	Se	Te	Ag	Au	Cu	Pb	Sb	As
Концентрат флотации	18,5 / 98,4	0,8 / 11,2	45,1 / 98,9	1,5 / 98,4	0,1 / 0,05	14,8 / 26,5	7,2 / 24,8	1,1 / 6,0
Хвосты флотации	0,2 / 1,2	2,1 / 29,0	0,5 / 1,2	0,02 / 1,6	0,5 / 0,2	41,4 / 73,4	20,6 / 69,8	2,3 / 12,8
Извлечение в фильтрат АОВ	0,3	57,8	0,0	0,0	99,7	0,0	5,4	81,2

Вторичное осаждение теллура в кек в виде сложных оксидных соединений с сурьмой и мышьяком при автоклавном окислительном выщелачивании шламов и, как следствие, значительный переход теллура в камерный продукт при флотации предопределяют необходимость дополнительных операций для его извлечения.

С целью определения условий минимального перехода теллура в раствор исследовали *автоклавную неокислительную обработку* (АНО) шлама для разделения фазовых составляющих: вывода значительной доли оксидных соединений свинца и сурьмы в хвосты флотации, а теллура в составе халькогенидов меди-серебра во флотоконцентрат.

Установлено, что наибольшее влияние на показатели разделения фаз свинца и серебра при флотации оказывает температура выщелачивания. Так, при повышении температуры от 95 до 114 °С в процессе АНО за 6 ч снижено содержание золота в хвостах флотации с 260 до 68 г/т, теллура – до 0,15 % (рисунок 10) и уменьшить содержание свинца в концентрате примерно в 1,5 раза (от 20,1 до 14,8 %). Дальнейшее повышение температуры выщелачивания до 150 °С позволяет получить при флотации хвосты, содержащие 35 г/т золота.

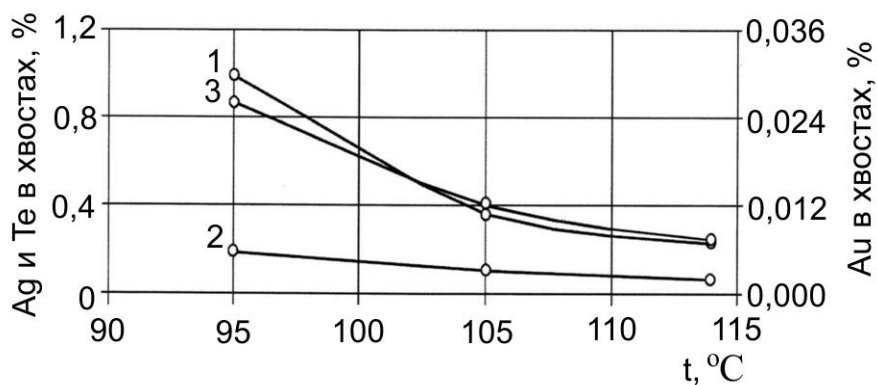


Рисунок 10 – Влияние температуры выщелачивания на содержание серебра, теллура и золота в хвостах флотации (продолжительность 6 ч): 1 – Ag; 2 – Te; 3 – Au

С повышением температуры от 95–130 °С до 150 °С и при прочих равных условиях выщелачивания и флотации выход хвостов возрастает почти в 1,5 раза, что обуславливается, по-видимому, лучшей дезинтеграцией фаз обработанного при данных параметрах шлама и повышенным переходом свинца и сурьмы в хвосты флотации.

Фазовым анализом продуктов обогащения установлено практическое отсутствие в хвостах флотации гелеобразной, обогащенной серебром матричной составляющей и селенотеллурида меди-серебра  $(Ag,Cu)_2(Se,Te)$ , поскольку они обладают



высокой флотационной активностью и сконцентрированы в пенном продукте, а также высокой индивидуализацией фаз камерного продукта.

Из результатов опытов следует, что основными процессами, протекающими при неокислительном выщелачивании шлама, являются:

- разрушение оксидной матричной составляющей;
- переход в жидкую часть пульпы в пределах растворимости компонентов оксидной матричной составляющей;
- вторичное осаждение в твердую фазу сурьмы и мышьяка в форме индивидуальных зерен их оксидов, а серебра – на поверхности селенотеллурида меди-серебра.

Оптимизация процесса АНО показала, что повышение температуры автоклавной обработки до 165–180 °С в течение 1 ч делает процесс флотации значительно менее чувствительным к колебаниям состава шламов и позволяет получать при флотации высокие результаты (таблица 6).

Таблица 6 – Влияние условий предварительной автоклавной обработки на показатели разделения фаз благородных металлов и примесных при флотации ( $\tau = 1$  ч, Ж : Т = 3)

№ оп.	Выход концен- трага, %	Содержание, %						Извлечение в концентрат, %				
		в концентрате			в хвостах флотации							
		Ag	Pb	Sb	Au	Ag	Te	Au	Ag	Te	Pb	Sb
Температура 180 °С												
1	69,5	33,1	9,6	3,85	0,0094	0,331	0,063	99,1	99,0	98,4	20,9	20,4
2	72,1	28,8	14,9	5,1	0,0079	0,302	0,052	99,3	99,0	98,7	30,3	20,9
3	65,0	29,3	14,6	5,0	0,0072	0,264	0,030	99,3	99,1	99,2	29,1	21,0
4	67,0	29,5	14,4	5,3	0,0077	0,29	0,018	99,3	99,0	99,6	29,4	22,7
5	50,6	29,1	15,6	5,4	0,0081	0,317	0,017	99,3	98,9	99,5	31,0	21,3
Температура 165 °С												
1	66,5	33,6	8,5	4,9	0,0171	0,62	0,14	98,2	98,2	96,8	20,2	22,6
2	70,0	29,7	11,0	5,4	0,0092	0,321	0,088	98,9	98,9	97,6	25,3	22,9
3	65,8	29,2	11,0	5,4	0,0095	0,334	0,086	98,9	98,9	97,7	24,4	22,5
4	66,9	29,3	11,0	5,2	0,0088	0,303	0,072	99,0	99,0	98,2	25,5	23,1
5	63,8	28,9	11,6	5,3	0,0078	0,311	0,082	99,1	98,9	97,9	26,4	24,0
6	51,1	29,6	11,3	5,4	0,0076	0,267	0,064	99,1	99,1	98,3	26,8	24,5

Таким образом установлено, что автоклавная неокислительная обработка шламов при температуре 165–180 °С позволяет эффективно подготовить шлам к флотации независимо от состава сырья; при последующей флотации получить камерный продукт с низким содержанием благородных металлов и халькогенов; обеспечивает вывод в камерный продукт до 75 % свинца и до 80 % сурьмы, при этом теллур в составе халькогенидной фазы практически полностью переходит в концентрат флотации. Однако введение АНО в процесс переработки шламов по сравнению с совокупностью операций автоклавного окислительного выщелачивания и разделения фазовых составляющих кека флотацией является более затратным, поскольку потребует реализации ряда последовательных операций: АНО – флотация – АОВ – флотация, и следовательно, дополнительного оборудования.

В третьей главе приведены результаты исследования условий кондиционирования флотоконцентрата с целью более глубокого вывода примесей.

**Качество флотационного концентрата и селективность разделения удастся повысить за счет использования ультратонкого измельчения продукта, получаемого на стадии перечистки.**

Из возможных вариантов разрушения данных минеральных конгломератов было исследовано ультратонкое измельчение продуктов до крупности менее 4–5 мкм.

С учетом различной твердости оксидов свинца-сурьмы и селенида серебра наиболее эффективными процессами обработки являются истирание-размол на бисерных или планетарных мельницах. С целью определения возможностей данных приемов были проведены сравнительные эксперименты на продуктах переработки шламов (рисунок 11).

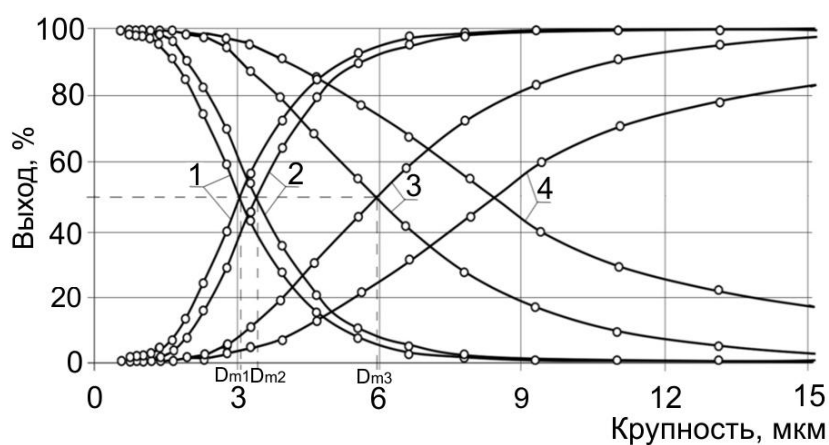


Рисунок 11 – Сравнение эффективности измельчения концентратов флотации в бисерной и планетарной мельницах: 1 – бисерный помол (Metso, 60 мин); 2 – бисерный помол (Metso, 30 мин); 3 – планетарный помол (Pulverisette, 30 мин); 4 – исходный концентрат флотации

Как следует из приведенных данных по гранулометрическому составу концентрата флотации, размол-измельчение в бисерных мельницах эффективнее, чем в планетарных мельницах: при одинаковой продолжительности измельчения (30 мин) бисерная мельница обеспечивает получение более дисперсного продукта.

Преобладание истирания над ударом, характерное для бисерной мельницы, обуславливает более высокую эффективность для измельчения продуктов переработки шламов. При одинаковой продолжительности измельчения (30 мин) медианный диаметр частиц, выгруженных из бисерной мельницы ( $D_{m2} = 3,5$  мкм), почти вдвое ниже, чем из планетарной ( $D_{m3} = 5,9$  мкм). Увеличение продолжительности измельчения до 60 мин мало влияет на крупность частиц.

Сопоставление гранулометрического состава кеков АОВ, концентратов и хвостов флотации показало, что при измельчении шламов или кеков их автоклавного выщелачивания в первую очередь происходит измельчение хрупких кислородсодержащих фаз – сульфата свинца и сложных оксидов сурьмы, халькогенидная часть кека АОВ измельчается значительно хуже оксидной.

На микрофотографиях проб флотационных концентратов, полученных из неизмельченного и измельченного кеков автоклавного окислительного выщелачивания (АОВ), отмечается снижение количества характерных кольцеобразных на срезе частиц халькогенидов серебра (рисунок 12).



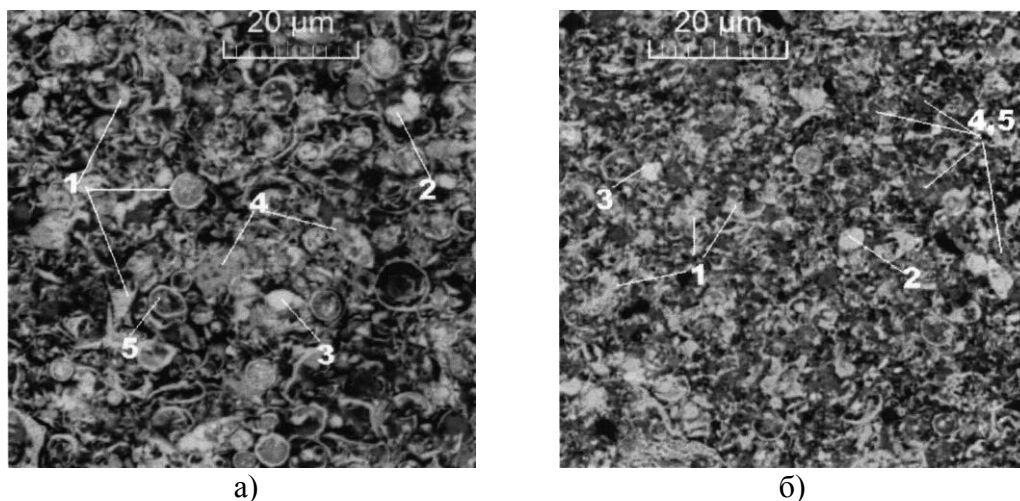


Рисунок 12 – Микрофотографии флотоконцентратов, полученных из неизмельченного (а) и измельченного (б) кеков АОВ: 1 – селенид серебра; 2 – сульфат свинца; 3 – Pb-Sb-O; 4 – гелеобразная составляющая; 5 – гелеобразная составляющая с оловом

Показано: предварительное перед АОВ ультратонкое измельчение шламов приводит к снижению упорности исходных селенотеллуридов, что проявляется значительным переходом селена в растворы (до 19,3 %), по всей вероятности, в виде селенистой кислоты. Однако извлечение теллура при этом не изменяется, хотя обычно извлечение этого элемента из селенотеллуридов меди и меди-серебра происходит легче и быстрее, чем селена. Это является еще одним подтверждением того, что низкое извлечение теллура в растворы при автоклавном окислительном выщелачивании медеэлектролитных шламов обусловлено не степенью его извлечения из основной фазы-носителя – селенотеллурида меди-серебра, а вторичным осаждением в кек в форме сложных оксидов сурьмы-теллура.

На основании результатов экспериментов установлено, что качество разделения фазовых составляющих кеков АОВ медеэлектролитных шламов флотацией зависит от места операции ультратонкого измельчения в технологической схеме:

- использование ультратонкого измельчения перед автоклавным выщелачиванием нежелательно, поскольку оно не влияет на извлечение в раствор теллура, но значительно увеличивает переход селена в водную фазу;

- применение ультратонкого измельчения для обработки флотоконцентрата III перечистки, содержащего низкое содержание кислородсодержащих фаз, дает лучшие результаты: флотация концентратов, измельченных в бисерной мельнице, обеспечивает получение качественного продукта, содержащего до 0,37 % свинца и 0,53 % сурьмы.

Балансовые эксперименты по схеме АОФ и доводке флотоконцентрата проводили в оптимальных условиях на партии шлама, содержащей, %: 21,1 Cu; 6,32 Se; 2,36 Te; 19,9 Pb; 6,54 Sb; 2,42 As; 10,8 Ag; 0,415 Au. Доводка включала основную флотацию измельченного в бисерной мельнице флотоконцентрата, ряд перечисток, флотацию получаемых промпродуктов.

С целью повышения эффективности процесса, помимо основных флотореагентов – собирателя DSP-013 (натриевой соли эфира дитиофосфорной кислоты) и вспенивателя МИБК, – после тестовых опытов в качестве реагента-модификатора использовалось жидкое стекло. Его применение позволило не только повысить

флотоактивность обогащаемого продукта, но и снизить расход реагентов. По всей вероятности, под действием жидкого стекла поверхность частиц халькогенидов серебра очистилась от «адсорбированных» на ней при измельчении оксидных составляющих, и халькогениды приобрели нужную для эффективной флотации активность. Продукты флотации, полученные в замкнутом по растворам и пром-продуктам цикле, содержали: 0,9–1,9 % суммы свинца и сурьмы в концентрате, 0,86–2,5 % серебра в камерном продукте.

В целом принятые решения и оптимальные режимы операций флотационного разделения фазовых составляющих кека после АОВ позволили получить высокое качество продуктов и параметры извлечения компонентов (таблица 7).

Таблица 7 – Средний состав продуктов флотации и параметры извлечения компонентов при переработке по схеме: «автоклавное выщелачивание – флотация – доводка концентрата»

Продукты	Содержание / извлечение компонентов, %							
	Se	Te	Ag	Au	Cu	Pb	Sb	As
Концентрат флотации	<u>26,69</u>	<u>0,16</u>	<u>65,77</u>	<u>2,105</u>	<u>0,02</u>	<u>1,32</u>	<u>1,75</u>	<u>0,29</u>
	96,58	1,54	97,91	97,15	0,01	1,62	4,08	0,74
Хвосты флотации	<u>0,36</u>	<u>1,65</u>	<u>0,71</u>	<u>0,031</u>	<u>0,41</u>	<u>40,64</u>	<u>19,56</u>	<u>1,85</u>
	2,58	31,50	2,09	2,88	0,25	98,30	90,43	14,03

При этом в раствор автоклавного окислительного выщелачивания шлама переходит, %: Se 0,84, 66,96 Te, 28,40 Cu, 0,41 Sb, 39,57 As от общего количества компонентов, содержащихся в шламовой пульпе.

В **четвертой главе** приведены результаты исследований нескольких вариантов переработки концентрата флотации: плавка обогащенного продукта с конвертированием для встраивания в существующую технологию получения сплава серебряно-золотого (ССЗ), гидрометаллургические способы разделения обогащенного продукта (гидрохлорирование, автоклавное окислительное щелочное выщелачивание).

#### ***Плавление флотоконцентрата с окислением селенидного штейна***

Флотоконцентрат состава, %: 1,4 Au; 49,0 Ag; 7,9 Pb; 5,7 Sb; 1,0 Te; 18,3 Se шихтовали с кремнеземом при содержании последнего от 1,6 до 9,1 %. Опыты по плавлению флотоконцентрата с конвертированием получаемого селенидного штейна проводили в лабораторной электропечи шахтного типа.

Содержание серебра во всех исследованных шлаках плавки не превышало 0,1 % масс. При увеличении содержания  $\text{SiO}_2$  в шлаке отмечено снижение объема структурной составляющей «распада» в силикатной матрице шлаков. Структуру «распада» в данном случае представляют «микрочелюстки» размером менее 1–5 мкм с высоким содержанием серебра (рисунок 13).

Окислительную продувку кислородом расплава проводили на образцах штейна, полученных при плавлении флотоконцентрата, и для сравнения, плавки обезмеженного шлама. Установлено, что в начальный период окислению подвергались селениды с выделением летучего диоксида селена. По мере обеднения расплава по селену начиналось окисление теллура. Скорости окисления селена (рисунок 14) из расплавов, полученных при плавке обезмеженного шлама и фло-

токонцентра, сопоставимы, реакция имеет нулевой порядок и определяется скоростью продувки расплава.

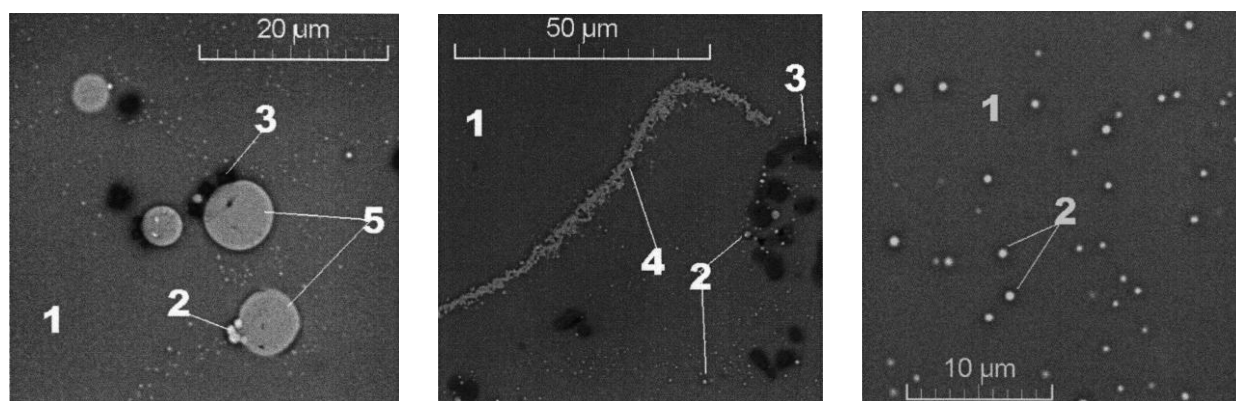


Рисунок 13 – Строение шлака, полученного при плавке концентрата: 1 – основа; 2 – элементы распада на основе серебра; 3 – оксидная фаза олова; 4 – фаза, обогащенная золотом; 5 – корольки Ag–Se

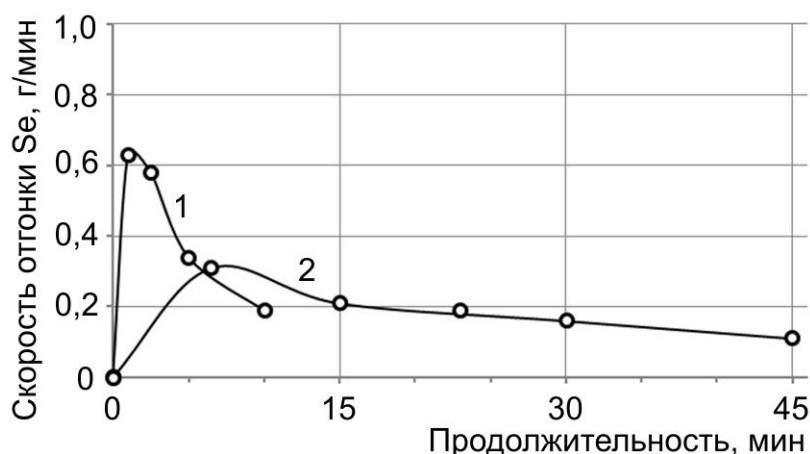


Рисунок 14 – Зависимость скорости отгонки  $\text{SeO}_2$  от продолжительности продувки штейна, полученного при плавке обезмеженного шлама (1), концентрата флотации (2)

В целях обеднения силикатных шлаков, образующихся при плавке шлама и концентрата, исследованы возможности электрокапиллярного движения (ЭКД) капель металла / штейна в расплаве шлаков.

С использованием уравнения Рыбчинского–Адамара в варианте Левича для скорости оседания капель в силикатной шлаковой массе под действием силы тяжести показано, что для капли золота радиусом 0,1 мм в шлаке вязкостью 1 Па·с скорость оседания не превышает 1 мм/с. Эта величина соизмерима со скоростями конвективных потоков в ванне печи, которые восстанавливают хаотичное распределение капель. Для электрокапиллярного движения капель такого же размера при максимальной плотности заряда ожидаемая скорость (по уравнению Левича) оказывается лишь в 2–3 раза выше скорости оседания золота. Поэтому можно утверждать, что применение ЭКД не может быть эффективно для корольков металла (золота и серебра) или штейна размером менее 50 мкм. Для укрупнения корольков были проведены опыты по восстановительной обработке силикатного шлака (в печи Таммана) с выделением из него транспортного металла (свинца, сурьмы). Эксперименты показали, что слияния капель восстановленного металла

не происходит – косвенное свидетельство о значительном заряде двойного электрического слоя и возможности участия капель в электрокапиллярном движении.

При наложении постоянного электрического тока происходит перенос капель за счет ЭКД, в образце шлака отсутствуют корольки видимого размера, извлечение металла из шлака значительно повышается, в том числе из-за интенсификации восстановления и перемешивания.

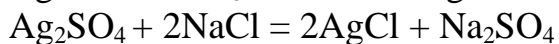
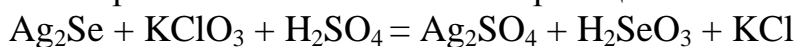
Однако расчетные параметры для реализации процесса в промышленной печи (плотность тока 10–20 кА/м<sup>2</sup> электродной поверхности, расход электроэнергии 1000–3000 кВт·ч на тонну шлака) показали нерентабельность данного приема обеднения шлаков в производственных условиях.

**Процесс гидрохлорирования** широко используют для извлечения благородных металлов из природного сырья и сплавов, но отсутствие в литературе данных о применении данного способа для продуктов, содержащих устойчивые халькогениды металлов, вызвало интерес к оценке поведения халькогенов с целью селективного их выделения в готовый продукт.

По результатам предварительных опытов по окислительному выщелачиванию (ОВ) флотоконцентрата азотной кислотой, хлором, смесью пероксида водорода с соляной кислотой, смесью хлората натрия с серной кислотой выбор был остановлен на последней. Выщелачиванием флотоконцентрата с использованием в качестве окислителя хлората щелочного металла в сернокислой среде отделили золото, селен и металлы платиновой группы (МПП), переходящие в раствор, от труднорастворимых в данных условиях соединений серебра и свинца. Проведение ОВ флотоконцентрата в две стадии позволило отделить селен от золота и МПП. Для исключения резкого повышения окислительно-восстановительного потенциала (ОВП) пульпы, окисления селена до селенат-иона и возгонки селена хлорат калия подавали порционно, поддерживая ОВП на первой стадии не более 700 мВ, на второй – 850–990 мВ.

Цель первой стадии ОВ – извлечение в раствор селена и концентрирование золота и МПП в нерастворимом остатке.

Окисление селенида серебра – основной фазовой составляющей флотоконцентрата – протекает в соответствии с реакциями:



Для максимального связывания серебра в форму хлорида и извлечения селена в раствор добавляли хлорид натрия или соляную кислоту.

По мере увеличения продолжительности выщелачивания и количества окислителя наблюдается рост ОВП системы (рисунок 15, а), однако его значение зависит не только от количества введенного окислителя, но и от начальной концентрации серной кислоты в растворе. Закономерно, что с ростом ОВП наблюдается повышение скорости извлечения в раствор селена (рисунок 15, б). В области высокой кислотности кратковременный подъем ОВП не приводит к нежелательному растворению благородных металлов, поскольку перешедшие в раствор золото и МПП вторично осаждаются при выдержке пульпы при перемешивании без добавки окислителя (рисунок 16, б).

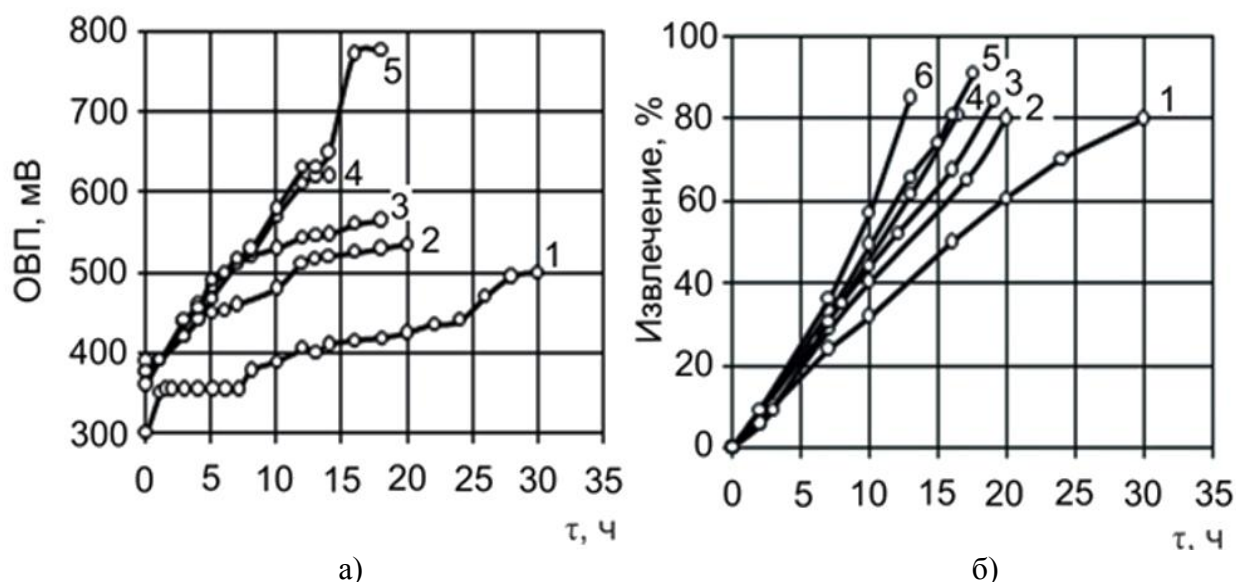


Рисунок 15 – Влияние концентрации серной кислоты в растворе на ОВП системы (а) и на извлечение селена (б) при исходной концентрации  $H_2SO_4$ , г/дм<sup>3</sup>: 1 – 15; 2 – 30; 3 – 40; 4 – 50; 5 – 75; 6 – 100

Помимо окисления селенида серебра в первые часы происходит частичное разложение оксидной составляющей флотоконцентрата под действием серной кислоты с переводом в раствор теллура и мышьяка (рисунок 16, а). Сурьма и свинец извлекаются в раствор менее интенсивно (0,5–5 % и 0,02–0,04 %, соответственно), что связано с низкой растворимостью их соединений в сульфатно-хлоридных растворах.

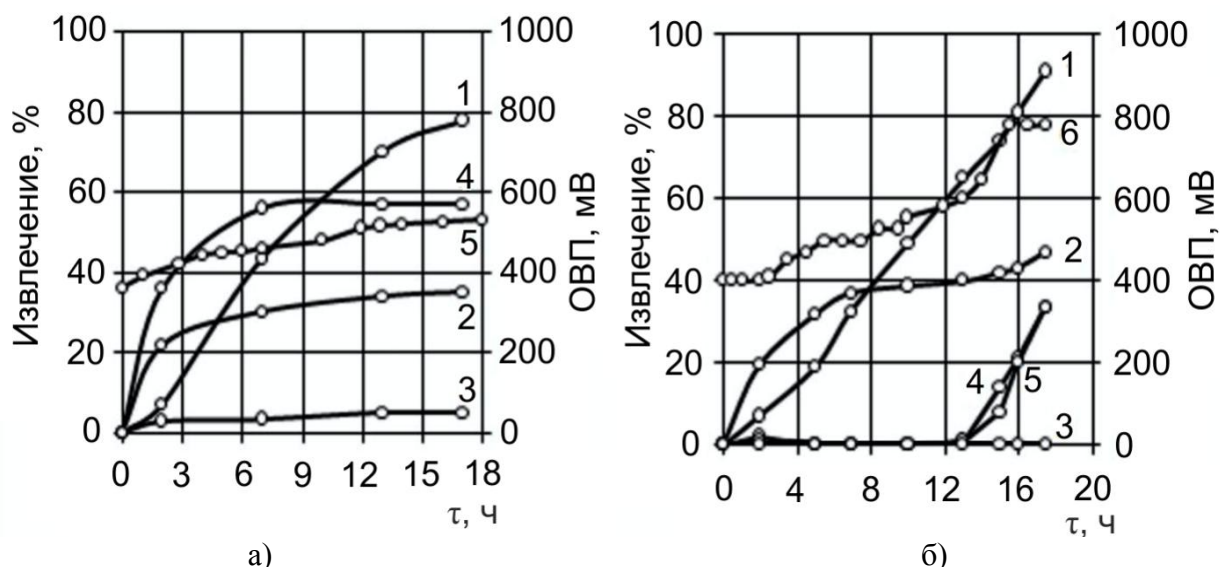


Рисунок 16 – Зависимость извлечения элементов в раствор и ОВП системы от продолжительности выщелачивания: Ж:Т = 5:1;  $[H_2SO_4]_{исх}$ , г/дм<sup>3</sup>: а) 30; б) 75.  
а) 1 – Se; 2 – Te; 3 – Sb; 4 – As; 5 – ОВП; б) 1 – Se; 2 – Te; 3 – Au; 4 – Pt; 5 – Pd; 6 – ОВП

Установлено, что для селективного извлечения в раствор более 80 % селена в степени окисления +4 необходимо поддерживать кислотность раствора порядка 35–40 г/дм<sup>3</sup> и минимальный избыток окислителя (1,15–1,2 от теоретически необходимого количества в пересчете на селен). Это позволило избежать перехода в

раствор золота и МПГ. Полученные на первой стадии ОВ селенсодержащие растворы подвергали очистке и восстанавливали селен сульфитом натрия.

Эксперименты показали, что продолжительность выщелачивания золота зависит от глубины окисления материала на первой стадии и, соответственно, остаточного содержания селена в кеках. При выщелачивании продукта, содержащего 3,16 % селена, на кривой, отражающей зависимость ОВП пульпы от продолжительности процесса, наблюдали плато на уровне 700 мВ, отвечающее разложению селенида серебра; при окислении более бедных (2,3 и 1,65 %) по селену продуктов такого эффекта не наблюдали. Как и для первой стадии, было выявлено положительное влияние концентрации серной кислоты в растворе на глубину и скорость извлечения элементов в раствор.

На второй стадии ОВ извлечение в раствор составило, %: > 98 Au, ~ 50-75 Pt, ~ 80 % Pd. Извлечение селена за две стадии превысило 96 %. Низкое извлечение МПГ в раствор, вероятно, связано с тем, что при высоких значениях ОВП палладий и, особенно легко, платина образуют плохо растворимые хлорметаллаты (IV).

Извлечение из растворов второй стадии золота, МПГ, селена и теллура в кек зависит от количества вводимого восстановителя и начального ОВП системы. Как следует из рисунка 17, при стехиометрических количествах сульфита натрия золото восстанавливается в первую очередь, при этом наблюдается небольшое соосаждение палладия и селена, платина и теллур остаются в растворе. Далее преимущественно осаждаются палладий и элементный селен; ~ 40–50 % платины находится в растворе даже при введении двукратного избытка сульфита натрия.

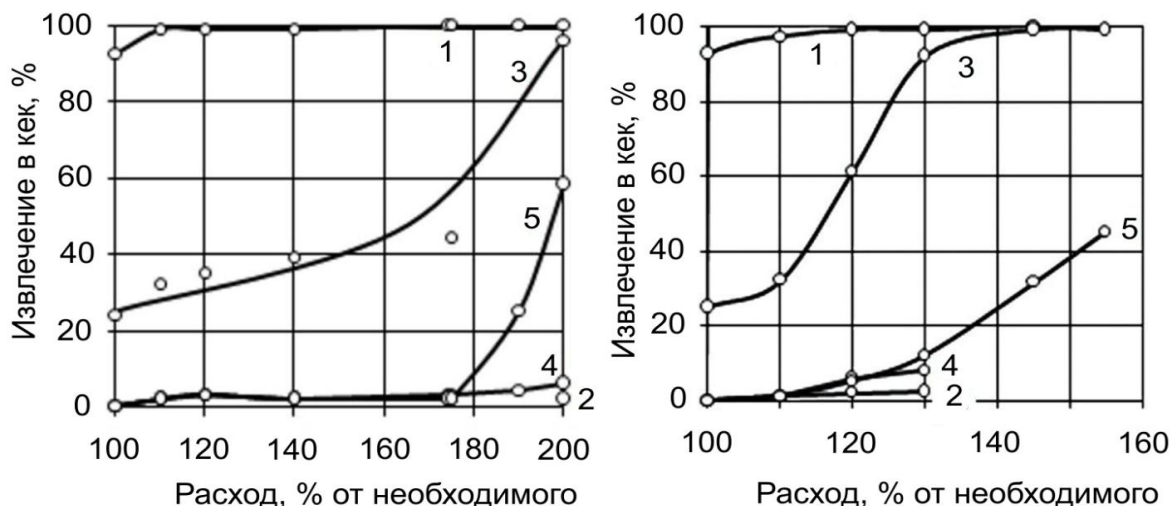


Рисунок 17 – Поведение золота, палладия, платины, селена, теллура при осаждении сульфитом натрия: а) ОВП исходного раствора 980 мВ; б) ОВП исходного раствора 840 мВ; 1 – Au; 2 – Te; 3 – Pd; 4 – Se; 5 – Pt

Выявленная последовательность осаждения компонентов свидетельствует в пользу вывода золота из раствора в две стадии:

– на первой с сохранением основной массы МПГ и примесей в растворе с недостатком восстановителя при комнатной температуре;

– на второй для глубокого восстановления золота и МПГ с добавлением 1,5 избытка сульфита натрия и  $1\text{--}2\text{ см}^3/\text{дм}^3$  гидразин-гидрата при подогреве пульпы до температуры  $80\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Восстановление хлорида серебра из кека после выщелачивания золота проводили в растворе порошком железа при минимальном его избытке во избежание восстановления свинца и сурьмы. Для отделения серебра от оксидной фазы использовали приемы флотации.

Выполненные на основании результатов исследований укрупнено-лабораторные испытания по схеме, включающей двустадийное окислительное выщелачивание хлоратом калия, дробное осаждение золота и МПГ, металлизацию кека окислительного выщелачивания с последующей флотацией, подтвердили практически все данные лабораторных исследований:

– на первой стадии окислительного выщелачивания флотоконцентрата в раствор извлекается  $\sim 82\%$  селена и минимальные количества платиновых металлов и золота;

– на второй стадии окислительного выщелачивания в раствор извлекается  $95\%$  золота,  $\sim 60\%$  платины и  $\sim 80\%$  палладия и селен, не растворившийся на первой стадии. Таким образом, извлечение селена в раствор за две стадии составляет  $> 96\%$ ;

– из раствора второй стадии гидрохлорирования последовательно выделено два концентрата: золотой ( $> 95\% \text{ Au}$ ) и платино-палладиевый ( $\sim 10\% \Sigma \text{ Pd, Pt}$ );

– при флотации металлизированного кека II стадии гидрохлорирования получен серебряный концентрат, содержащий, %:  $\sim 80 \text{ Ag}$ ,  $0,09 \text{ Au}$ ,  $5 \text{ Pb}$  и  $3 \text{ Sb}$ , пригодный для получения аффинированного серебра по существующей на предприятии технологии;

– хвосты флотации кека металлизации содержат  $1,1\%$  серебра и  $0,027\%$  золота и могут быть направлены на операцию автоклавного выщелачивания исходных шламов с целью организации единого канала вывода металлов-примесей в богатый по свинцу и сурьме концентрат.

Разработанная технология переработки концентратов флотации кеков автоклавного выщелачивания медеэлектролитных шламов высокоэффективна, полностью исключает пирометаллургические процессы, но сохраняет ряд недостатков:

- сложность и разветвленность схемы кратно превышает существующие варианты пиро-гидрометаллургических схем без заметных преимуществ;

- низкое прямое извлечение серебра и МПГ;

- необходимость использования дорогостоящей титановой аппаратуры.

#### ***Окислительное выщелачивание флотоконцентрата в щелочной среде***

Учитывая результаты оценки возможности протекания реакций окисления селенида серебра – основного компонента флотоконцентрата – в водных растворах, исследовано окисление флотоконцентрата и обезмеженного шлама кислородом воздуха и техническим кислородом при атмосферном и повышенном давлении и температуре в щелочной среде, установлено:



- температура является наиболее значимым параметром для перевода селена в раствор; более глубокое окисление селенидов происходит при температуре до 200 °С и давлении кислорода более 1,0 МПа;

- с ростом температуры процесса увеличивается доля селена, переходящего в раствор в степени окисления +6; теллур и сурьма в раствор при выщелачивании практически не переходят: теллур, по всей вероятности, образует малорастворимые теллулаты натрия, а сурьма остается в виде антимонитов – антимонатов свинца; незначительный переход платины и палладия в раствор, вероятно, связан с образованием хорошо растворимых в сильнощелочной среде гидроксо соединений, таких как  $\text{Na}_2[\text{Pt}(\text{OH})_6]$ ;

- в процессе автоклавного окислительного щелочного выщелачивания флотоконцентрата селен переходит в раствор в первые минуты после подачи кислорода в автоклав; далее, с появлением на поверхности материала твердых продуктов реакции, возникает торможение процесса, обусловленное, вероятно, снижением скорости диффузии реагентов к поверхности флотоконцентрата.

В целом, процесс автоклавного щелочного окисления флотоконцентрата эффективен для разложения селенидов металлов: при  $t = 200\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $P_{\text{O}_2} = 1\text{ МПа}$ ,  $[\text{NaOH}] = 100\text{ г/дм}^3$  за 4 ч в раствор извлекается более 90 % селена. Однако выявлены следующие особенности и недостатки:

- для более полного перевода селена из флотоконцентрата в раствор необходимы высокая температура (более 200 °С) и высокое давление кислорода (около 1,0 МПа), что относит автоклавное выщелачивание к промышленным объектам повышенной опасности;

- из-за окисления селена до селенатов, перехода металлов платиновой группы в раствор необходимо проводить дополнительные операции для восстановления  $\text{SeO}_4^{2+}$  до  $\text{SeO}_3^{2+}$ , а также для извлечения металлов сорбцией на ионообменных смолах или активированном угле;

- предварительная механоактивация продукта не приводит к снижению параметров автоклавного окислительного щелочного выщелачивания;

- для кондиционирования кека выщелачивания с целью вывода из него свинца, сурьмы и других примесей необходима дополнительная технологическая операция, например, плавление кека с ошлакованием примесей и получением сплава Доре.

В пятой главе приведены результаты исследований и разработки способов разделения компонентов богатого по драгоценным металлам и селену концентрата после доводки, основной фазовой составляющей которого является устойчивый в водных растворах селенид серебра.

**Окислительно-восстановительные способы переработки флотоконцентрата упрощают общую технологию, обеспечивают получение металлизированного продукта, кондиционного для аффинажа благородных металлов.**

#### ***Спекание флотоконцентрата с натрийсодержащими реагентами***

Для выбора реагента-окислителя, эффективного в щелочной среде, проведена оценка изменения энергии Гиббса для ряда реакций с натрийсодержащими реагентами и кислородом воздуха при повышенных температурах. По данным термодинамического моделирования равновесного состава продуктов взаимодей-



ствия селенида серебра с нитритом натрия (соотношение 1:2, нейтральная атмосфера) при температуре 300 °С, продуктами окисления  $\text{Ag}_2\text{Se}$  являются элементное серебро и  $\text{Na}_2\text{SeO}_4$ , количество  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$  незначительно (рисунок 18).

Введение в шихту гидроксида натрия в количестве 1 моля позволяет снизить температуру образования  $\text{Na}_2\text{SeO}_3$ .

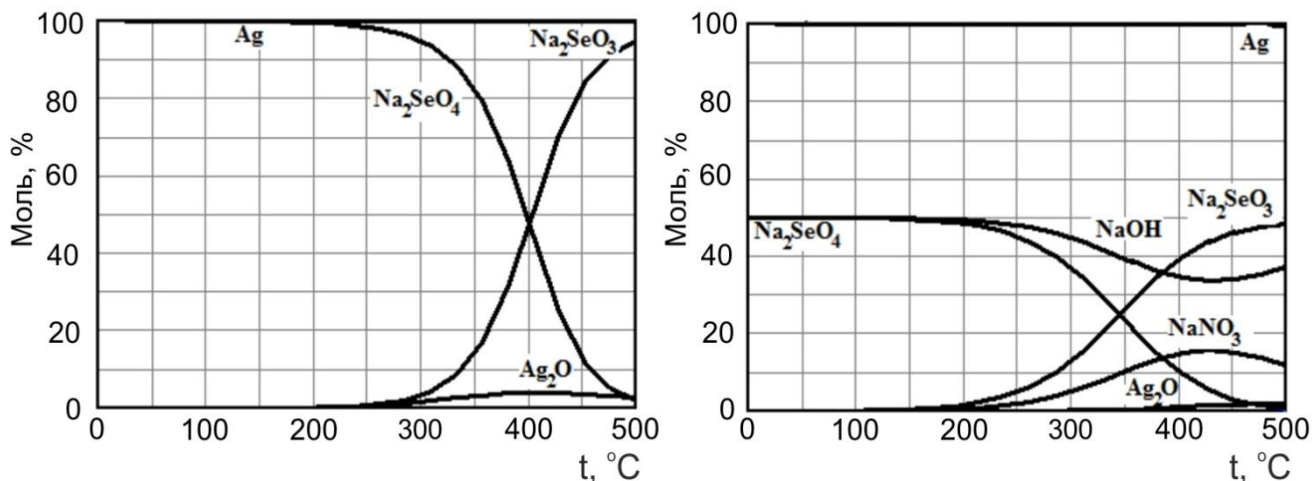


Рисунок 18 – Изменение равновесного состава продуктов спекания  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и нитрита натрия ( $\text{NaNO}_2$ ): а – без  $\text{NaOH}$ , б – с  $\text{NaOH}$

Разработан способ спекания селенида серебра с кислородсодержащими соединениями щелочных металлов при относительно низкой температуре с получением металлического серебра и водорастворимых селеносодержащих соединений для встраивания их в существующую схему извлечения селена.

Лучшие показатели по извлечению серебра и золота в кеке (99,9 %) при минимальном образовании  $\text{Se}^{6+}$  – в растворе около 0,1 % достигнуты при выщелачивании спека, полученного в результате повторного спекания шихты, в которой соотношение  $\text{Ag}_2\text{Se}:\text{NaNO}_2:\text{NaOH}$  равно 1:4:1 при первичном и 1:4:1 при повторном спекании.

Согласно результатам укрупненного эксперимента, убыль массы шихты по окончании опыта составила 12,1 %. При водном выщелачивании спека селен переходит в раствор преимущественно в виде  $\text{Se}^{4+}$ , серебро – в элементное состояние и полностью остается в кеке.

Состав раствора после фильтрации и отмывки, г/дм<sup>3</sup>: 32,4  $\text{Se}^{4+}$  и 6,9  $\text{Se}^{6+}$ , состав кека, выход которого составил 63,6 % от исходного флотоконцентрата, %: 84,8 Ag, 3,60 Au, 1,53 Se, 2,37 Sb, 1,66 Pb, 0,18 Te, 0,08 Cu, 0,011 Pt, 0,048 Pd, менее 0,01 As.

Основные фазовые составляющие кека – металлические серебро и золото. Извлечение селена в раствор в виде  $\text{Se}^{4+}$  составило 63,9 %, а  $\text{Se}^{6+}$  – 19,8. Исходя из остаточного содержания селена в кеке, доля не прореагировавшего  $\text{Ag}_2\text{Se}$  составляла менее 5 %.

**Гидрохимическое восстановление серебра** до элементного состояния непосредственно из твердой фазы  $\text{Ag}_2\text{Se}$  с позиций оптимального и эффективного встраивания концентрата в существующий технологический процесс получения чистых золота, серебра и селена представляется интересным и актуальным. Важ-

ным является то, что селен в щелочной среде переходит в раствор в виде селенида (или полиселенида) как из селенида серебра, так и элементного селена, присутствующего во флотоконцентрате.

Для определения условий и возможности восстановления серебра из его селенида проведена термодинамическая оценка взаимодействия селенида серебра с широко применяемыми в промышленности восстановителями: этиловый спирт, гидразин-гидрат, алюминий, сульфит натрия, фруктоза, гидроксилламин, сахар, муравьиная и щавелевая кислоты в растворах гидроксида натрия.

Изменения свободной энергии Гиббса ( $\Delta G$ , кДж/моль) для данных процессов, рассчитанные с использованием программы «HSC Chemistry 6.12» в диапазоне от 0 до 100 °С, приведены на рисунке 19.

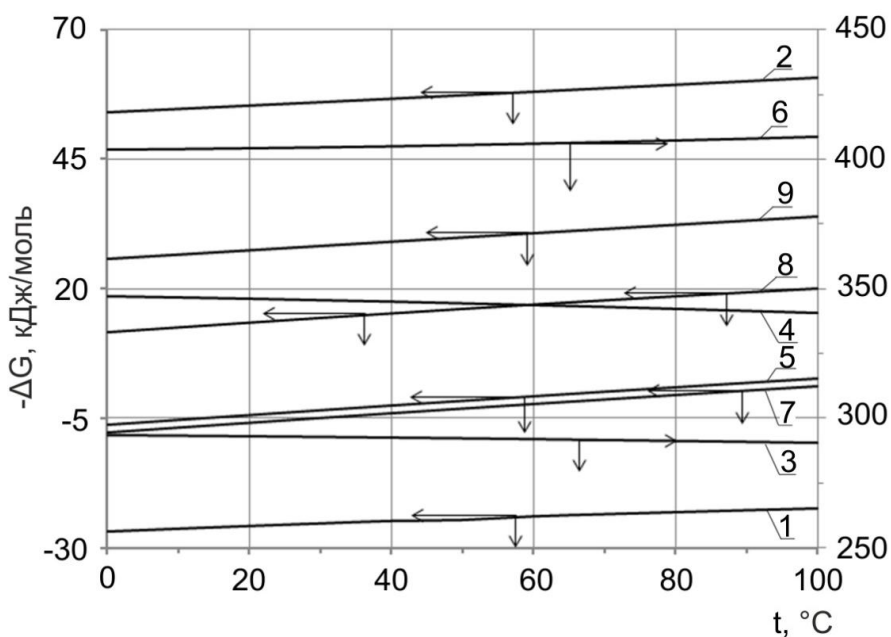


Рисунок 19 – Зависимость изменения свободной энергии Гиббса для реакций разложения селенида серебра при взаимодействии его в щелочной среде со спиртом этиловым (1), гидразин-гидратом (2), алюминием (3), натрием сернистоокислым (4), фруктозой (5), гидроксилламином (6), сахаром (7), муравьиной кислотой (8), щавелевой кислотой (9) от температуры

Анализ данных показывает, что наибольшей эффективностью при осуществлении процесса восстановительного выщелачивания селенида серебра в растворах щелочи обладают алюминий и гидроксилламин. Вместе с тем, при повышении температуры возможен положительный результат с использованием в качестве восстановителя гидразин-гидрата и органических кислот.

Восстановительное щелочное выщелачивание (ВЩВ) изучали на селениде серебра, синтезированном гидрохимическим способом, %: Ag – 72,75; Se – 26,12 и флотоконцентрате после доводки, %: Ag – 50,80; Se – 26,56.

На основании результатов оценочных экспериментов по восстановлению гидразин-гидратом синтетического  $\text{Ag}_2\text{Se}$  в щелочных растворах при различной температуре установлено, что достижение потенциала системы, равного 1000 мВ, недостаточно для восстановления селенида серебра. Окрашивание раствора в бордовый цвет (образование полиселенидов натрия) можно объяснить восстановлением до селенид- и полиселенид-ионов присутствующего в синтетическом про-

дукте (0,29 %) элементарного селена.

Рассчитанная экспериментальная энергия активации восстановления селена гидразин-гидратом составила  $157,8 \pm 12,8$  кДж / моль в диапазоне температур 76–90 °С; лимитирующей стадией процесса является химическое взаимодействие; при температуре 40–70 °С  $E_a = 63,2 \pm 5,1$  кДж/моль, что свидетельствует о смешанном режиме и скорость реакции определяется диффузионными процессами.

Исследованы параметры ВЦВ флотоконцентрата с применением в качестве восстановителя: гидразин-гидрата (опыт 1, при температуре 90 °С) и гидроксилламин-сульфата (опыт 2 при температуре 60 °С и опыт 3 при температуре 90 °С); начальное содержание NaOH в растворах составляло 150 г/дм<sup>3</sup>, соотношение т:ж = 1:20. В зону реакции подавали технический аргон. Подачу гидразин - гидрата осуществляли до прекращения реакции и стабилизации ОВП системы. Изменение концентрации селена в растворе при выщелачивании флотоконцентрата приведено на рисунке 20.

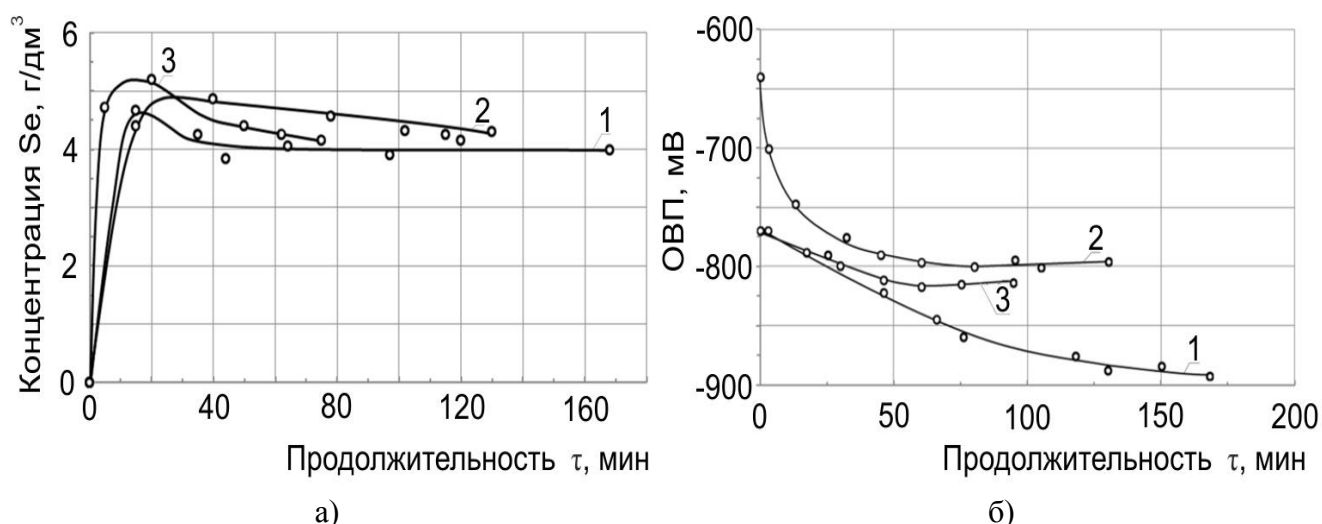
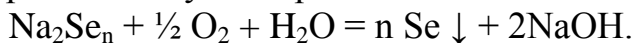


Рисунок 20 – Изменение содержания селена в растворе (а) и ОВП (б) системы при выщелачивании флотоконцентрата с использованием: 1 – гидразин-гидрата, 90 °С; 2 – гидроксилламин-сульфата, 60 °С; 3 – гидроксилламин-сульфата, 90 °С

Процесс восстановительного выщелачивания концентрата проходил быстро: за 20 мин содержание селена в растворе достигало максимума. Однако затем, особенно при высоких температурах, содержание селена в растворе снижалось, что связано с частичным окислением образующегося селенида (полиселенида) натрия кислородом воздуха по реакции:



Расчет количества селена, связанного с серебром в виде  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и незначительным количеством других металлов, которые могут образовывать селениды, позволил предположить, что около 28–30 % селена во флотоконцентрате находится в элементарной форме. Судя по убыли веса кека и эквивалентному росту содержания в нем серебра, восстановительному выщелачиванию подвергается только элементарный селен, а также незначительное количество присутствующих в высших степенях окисления сурьмы, мышьяка и теллура. Этот факт подтверждает выводы, сделанные по результатам опытов с синтетическим селенидом серебра:

потенциала, как гидразин-гидрата, так гидроксиламин-сульфата, недостаточно для разложения  $\text{Ag}_2\text{Se}$  и восстановления серебра из этого соединения.

Применение металлического алюминия в качестве восстановителя более эффективно. В ходе экспериментов синтетический селенид серебра смешивали с порошком алюминия в количестве, превышающем стехиометрическое соотношение по реакции. Перколяцию смеси на воронке Шотта при начальной температуре  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  проводили раствором, содержащим  $200\text{ г/дм}^3\text{ NaOH}$ . За счет выделяющегося тепла реакции температура фильтрата достигала  $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

В результате опытов установлено: содержание серебра в продукте реакции возросло с  $72,75$  до  $93,33\%$ ; содержание селена снизилось с  $24,92$  до  $2,9\%$  с извлечением его в раствор более  $82\%$ .

Проведение процесса восстановления в режиме перколяции создало хороший контакт исходного продукта с алюминиевым порошком, что вероятно, уменьшило диффузионные затруднения гетерогенного восстановления серебра из его селенида. Все это позволило получить концентрат с содержанием серебра в элементном состоянии более  $93\%$ .

Таким образом, показана принципиальная возможность разложения  $\text{Ag}_2\text{Se}$  методом восстановительного выщелачивания с металлизацией серебра и переводом селена в щелочной среде в виде селенид-иона. Установлено, что металлический алюминий является эффективным восстановителем серебра из его селенида; проведение процесса восстановления в режиме перколяции позволяет перевести селен в раствор более чем на  $90\%$  и получить высокопробный продукт, пригодный для аффинажа драгоценных металлов.

В главе 6 приведены результаты опытно-промышленных испытаний и технико-экономического обоснования предлагаемой к внедрению технологии:

**Комплексная переработка медеелектролитных шламов на основе ресурсо- и энергосберегающей гидрометаллургической технологии «автоклавное окислительное выщелачивание – разделение фазовых составляющих флотацией – выщелачивание флотоконцентрата – аффинаж серебра и золота», обеспечивающей снижение количества отходов и оборотных промпродуктов, попутное получение богатого свинцово-сурьмяного продукта.**

На основании изучения особенностей строения медеелектролитного шлама ОАО «Уралэлектромедь», обоснования приемов разделения фазовых составляющих шлама и условий разложения упорных халькогенидов меди и серебра с выделением обогащенного драгоценными металлами концентрата и халькогенсодержащих растворов разработана гидрометаллургическая технология комплексной переработки шламов, которая удачно вписывается в существующие технологические переделы медеелектролитного производства (рисунок 21).

На основании проведенных исследований разработан Технологический регламент на внедрение технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов, включающей:

- автоклавное выщелачивание шлама при оптимальных параметрах, обеспечивающих эффективное разделение фаз и максимальное извлечение меди в рас-

твор: температура 104–106 °С, давление кислорода 0,1 МПа, продолжительность – 4 ч, скорость абсорбции кислорода – не менее 0,001 моль  $O_2$  /  $m^3 \cdot c \cdot Pa$ ;

- флотационное обогащение шлама и последующую доводку с получением: концентрата флотации с содержанием 85– 90% благородных металлов и селена, а также хвостов флотации – богатого свинцово-сурьмяного концентрата (40 % свинца и 18–25% сурьмы).



Рисунок 21 – Разработанная технологическая схема комплексной переработки медеелектролитных шламов

В 2006 г. были проведены укрупненно-лабораторные, а в 2013 г. – пилотные испытания разработанной технологии переработки шламов с учетом оборотов промпродуктов, возвратом растворов и других факторов.

По разработанному Технологическому регламенту выполнена проектно-сметная документация (стадия «проект»: технология, строительная часть, автоматизация, сметная документация) на реконструкцию шламового производства в химико-металлургическом цехе предприятия.

Научно обосновано и экспериментально доказано, что переработка концентрата драгоценных металлов одним из разработанных способов

(рисунок 22) позволит получить продукт, состав которого соответствует сплаву Доре, образующемуся на стадии плавки шлама в настоящее время:

- драгоценные металлы находятся в элементном состоянии;
- содержание примесей составляет не более 2,5–4,0 %.

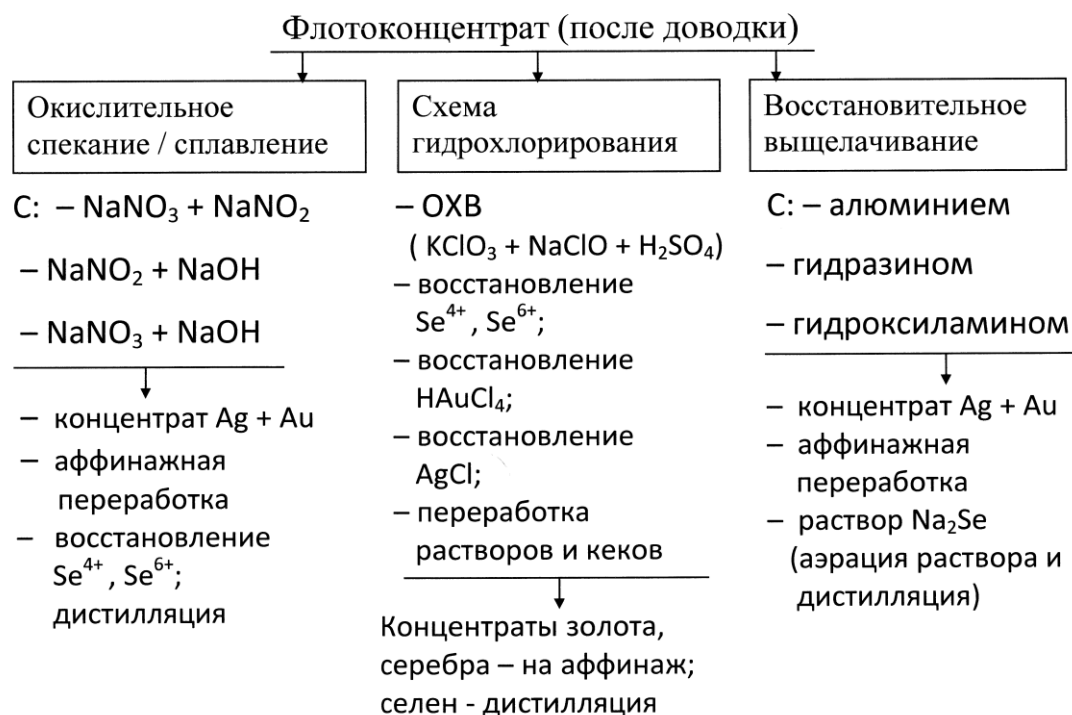


Рисунок 22 – Варианты переработки концентрата флотации медеэлектролитного шлама

Концентрат серебра и золота возможно с высокой эффективностью перерабатывать на аффинажном производстве, внедренном на ОАО «Уралэлектромедь», с чего началось промышленное освоение комплексной гидрометаллургической схемы переработки медеэлектролитных шламов. Создание технологии, отличающейся от классической схемы аффинажа золота и серебра, обусловлено значительным содержанием в сплаве серебряно-золотом палладия и платины, селена и теллура.

С учетом усовершенствования процесса аффинажа золота и серебра наличие примесей не является препятствием для получения чистых драгоценных металлов, поэтому в аффинажном производстве эффективно перерабатывают содержащее драгоценные металлы сырье, отличающееся разнообразием состава и высоким содержанием примесей. Кроме выпуска золота и серебра в слитках, продуктом производства является концентрат металлов платиновой группы.

Гарантированное получение аффинированных серебра и золота высокого качества, благодаря разработанной и внедренной системе вывода нежелательных примесей на всех стадиях технологического процесса, дает предприятию экономический эффект более 23 млн руб./год.

Хвосты флотации представляют собой концентрированный по свинцу и сурьме продукт, переработка которого интересна в плане получения товарной продукции на основе этих металлов. Проводимые исследования и разработка данной технологии в перспективе позволят перевести свинец и сурьму в товарные продукты.

Внедрение разработанной технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов, построенной на гидрометаллургических операциях, позволит сократить количество получаемых отходов в 15–20 раз (шлаки, пыли), вывести из оборота шламового производства до 98 % свинца и 90 % сурьмы, сократить риски получения некачественной анодной и катодной меди. Попутное извлечение из шламов свинца, сурьмы, олова, переводимых в настоящее время в опасные отходы медерафинировочного производства, позволит в перспективе получать востребованную мировым рынком металлов готовую продукцию.

Малоотходная технология переработки шламов отличается высоким уровнем извлечения благородных металлов (золото и серебро), приближающимся к уровню 99,6–99,8 %, и халькогенов (селена и теллура) – 96–99 %. Ликвидация пирометаллургических операций (обжиг, плавка) позволит также снизить объем незавершенного производства, сосредоточенного в печных агрегатах, – на 500–600 кг по золоту и на 9–10 тонн по серебру.

Приведен эколого-экономический расчет эффективности разработанной и предложенной к внедрению технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов. В качестве варианта сравнения использованы технико-экономические показатели существующей технологии переработки шлама в химико-металлургическом цехе ОАО «Уралэлектромедь» за 2013 год.

В доходную часть расчета включены дополнительные объемы товарной продукции, экономия эксплуатационных затрат на переработку шламов и оборотных отходов. В связи с предполагаемой ликвидацией плавильных агрегатов для плавки шламов на сплав Доре в доходную часть включена также экономия затрат на ремонты плавильных печей и на очистку пылегазовой составляющей плавки.

В расходную часть включены затраты на производство золота, серебра, селена и теллура и дополнительный их выпуск, а также затраты на производство новых видов товарной продукции.

При уровне капитальных затрат на реализацию проекта порядка 1 млрд руб. прирост денежного потока составляет 129,2 млн руб./год, срок окупаемости проекта – 7,7 лет.

## **ЗАКЛЮЧЕНИЕ**

В диссертации на основании выполненных автором теоретических и экспериментальных исследований разработаны новые научно обоснованные технологические решения по комплексной переработке медеелектролитных шламов, внедрение которых позволит решить проблему образования и накопления отходов, повысить извлечение металлов в целевые продукты, получить новые виды товарной продукции, снизить негативное воздействие производства на окружающую среду.

Основные научные и практические результаты работы заключаются в следующем:

1. Разработан и опробован новый подход (направление) к переработке многокомпонентного сырья на примере медеелектролитных шламов,

обеспечивающий рациональность и комплексность их использования путем последовательной реализации этапов:

- изучения физико-химических и технологических свойств медеэлектролитных шламов, трансформации фазовых составляющих и поведения компонентов шламов в процессе их технологической обработки;
- разработки технологии автоклавного окислительного выщелачивания меди и теллура из шлама как функции для последующего разделения халькогенидной и оксидной фаз флотацией;
- обоснования оптимальных параметров технологических операций: обезмеживания шламов и дезинтеграции для получения содержащего драгоценные металлы флотоконцентрата и попутного вывода свинца и сурьмы в богатый продукт;
- формирования технологии переработки селенидов драгоценных металлов с получением пригодного для аффинажа золота и серебра металлизированного продукта и богатых селеносодержащих растворов;
- разработки общей концепции комплексной переработки шламов на основе гидрометаллургических операций для получения кондиционных товарных продуктов.

2. На основе выявленных закономерностей трансформации фазовых составляющих медеэлектролитных шламов в зависимости от способа их обезмеживания научно обоснован выбор основных приемов разделения компонентов шлама с целью построения эффективной технологии переработки шлама, сочетающей автоклавное окислительное выщелачивание и разделение фазовых составляющих шлама флотацией.

3. Оптимизированы условия автоклавной обработки медеэлектролитных шламов (химического и гидродинамического воздействия) и сочетание ее с методами флотации, что позволило разделить оксидную и халькогенидную фазы шлама, получить флотоконцентрат, обогащенный в 4,5–5 раз по благородным металлам и селену, а также богатый свинцово-сурьмяный концентрат (хвосты флотации). Установлено, что причиной неполного извлечения теллура в раствор при автоклавном выщелачивании шламов с высоким содержанием сурьмы (мольное отношение  $Sb/Te > 3$ ) является не упорность первичных халькогенидов меди-серебра, а вторичное осаждение теллура в кек в виде сложных оксидных соединений с сурьмой и мышьяком. Впервые определен состав этих соединений:  $n \cdot Sb_2O_x \cdot As_2O_y \cdot TeO_z$ , где  $n = 3-4$ ,  $x, y = 3-5$ ,  $z = 2-3$ .

4. Показано, что плавление и конвертирование расплава флотоконцентрата практически не имеет преимуществ перед аналогичной обработкой первичного шлама; установлено, что обеднение шлаковой массы методами электрокапиллярного движения возможно, но неэффективно в промышленном масштабе.

5. С применением ультрадисперсного истирания продуктов переработки шлама показана возможность глубокой дезинтеграции сростков халькогенида меди-серебра и оксидных соединений и получения практически монофазного продукта на основе селенида серебра.

6. С использованием методов гидрохлорирования разработана и предложена технологическая схема переработки флотоконцентрата, позволяющая получать



богатые по драгоценным металлам продукты, пригодные для аффинажа золота и серебра, а также технический селен для его последующего рафинирования дистилляцией.

7. Разработан и испытан метод разложения селенида серебра, основного компонента флотоконцентрата, с использованием восстановителей и получением металлизированного концентрата и растворимых полиселенидов натрия. Проведен термодинамический анализ, определены кинетические особенности процесса восстановительного выщелачивания чистого селенида серебра и флотоконцентрата. Для реакции восстановления элементного селена рассчитана энергия активации процесса.

8. Впервые научно обоснована и предложена технология комплексной переработки медеелектролитных шламов на основе гидрометаллургических операций: «автоклавное окислительное выщелачивание – разделение фазовых составляющих флотацией – выщелачивание флотоконцентрата – аффинаж серебра и золота». Ресурсо- и энергосберегающая технология обеспечивает снижение количества отходов, рост извлечения ценных компонентов, попутное получение богатого свинцово-сурьмяного продукта.

9. На основе новых технологических и технических решений разработанной схемы «автоклавное окислительное выщелачивание – флотация»:

- проведены укрупненные (пилотные) испытания переработки шламов в замкнутом режиме с уточнением материального баланса и расходных параметров;
- разработан технологический регламент для выполнения проекта реконструкции шламового производства на ОАО «Уралэлектромедь»;
- выполнено частичное проектирование объекта (стадия «Проект») со строительством отдельного здания для автоклавной обработки шламов, а также размещения отделения флотации и узла переработки фильтрата;

10. Внедрение разработанной технологии и усовершенствование сопряжённых с ней существующих позволит решить ряд важных задач:

- кардинальное (в 15–20 раз) сокращение количества отходов производства (пылей свинецсодержащих и шлаков);
- вывод из технологического цикла медеелектролитного производства более 98 % свинца и 90 % сурьмы в виде богатого концентрата (хвостов флотации) для производства новых видов готовой продукции – свинца катодного, солей сурьмы, в перспективе – извлечение олова и висмута;
- повышение сквозного извлечения золота и серебра по предприятию: на 2,0 и 3,5 % соответственно;
- сокращение незавершенного производства по драгоценным металлам (золото – на 600 кг, серебро – на 10000 кг) с переводом их в готовую продукцию.

11. Ожидаемый эколого-экономический эффект от внедрения технологии комплексной переработки медеелектролитных шламов составляет 129,2 млн руб. со сроком окупаемости вложенных средств в течение 7,7 лет.

**Основное содержание диссертации опубликовано в следующих печатных работах:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Мастюгин С. А. Производство драгоценных металлов на ОАО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, З. З. Хазиев, В. В. Воронцов // Цветные металлы. 2004. № 6. С. 26–29 (0,25 п. л. / 0,2 п. л.).

2. Мастюгин С. А. Причины неудовлетворительной флотуемости медных шламов ОАО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. В. Вергизова, Т. Н. Грейвер // Цветные металлы. 2010. № 3. С. 39–43 (0,3 п. л. / 0,1 п. л.).

3. Мастюгин С. А. Особенности поведения теллура при автоклавном окислительном выщелачивании медноэлектролитных шламов / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. В. Вергизова, Т. Н. Грейвер, О. В. Зырянова // Цветные металлы, 2012. № 6. С. 29–33 (0,3 п. л. / 0,1 п. л.).

4. Мастюгин С. А. Влияние условий автоклавного окислительного выщелачивания медноэлектролитных шламов на их поведение при флотации / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. В. Вергизова, Т. Н. Грейвер, В. В. Ашихин // Цветные металлы. 2012. № 8. С. 50–56 (0,44 п. л. / 0,2 п. л.).

5. Мастюгин С. А. Совершенствование технологии аффинажа на ОАО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, А. Б. Лебедь, А. В. Усольцев // Цветные металлы. 2012. № 10. С. 61–64 (0,25 п. л. / 0,2 п. л.).

6. Мастюгин С. А. Переработка медноэлектролитных шламов: эволюция технологии / С. С. Набойченко, С. А. Мастюгин // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 2012. № 5. С. 15–21 (0,44 п. л. / 0,3 п. л.).

7. Мастюгин С. А. Разработка схемы гидрометаллургической переработки обогащенного медноэлектролитного шлама (флотоконцентрата) / С. А. Мастюгин, Т. В. Вергизова, М. А. Ласточкина, Т. Н. Грейвер, Н. А. Волкова // Цветные металлы. 2012. № 12. С. 59–63 (0,3 п. л. / 0,1 п. л.).

8. Мастюгин С. А. Технологические, экономические и экологические аспекты переработки техногенного сырья горно-металлургических предприятий Урала / С. А. Мастюгин, И. В. Шадрюнова, Н. А. Волкова, О. Е. Горлова // Экология и промышленность России. 2013. № 8. С. 16–21 (0,4 п. л. / 0,2 п. л.).

9. Мастюгин С. А. Технология переработки концентрата селенида серебра / С. А. Мастюгин, О. В. Нечвоглов, В. М. Чумарев, Е. Н. Селиванов // Химическая технология. 2013. № 11. С. 688–692 (0,3 п. л. / 0,1 п. л.).

10. Мастюгин С. А. Переработка хвостов флотации медноэлектролитного шлама / С. А. Мастюгин, С. В. Мамяченков, О. С. Анисимова, Р. С. Воинков // Цветные металлы. 2013. № 11. С. 51–54 (0,25 п. л. / 0,15 п. л.).

11. Мастюгин С. А. Получение металлического серебра из его халькогенидов / С. А. Мастюгин, О. Г. Громов, Ю. А. Савельев, Г. Б. Куншина, Э. П. Локшин, В. Т. Калинин // Журнал прикладной химии. 2013. Т. 86. № 6. С. 864–868 (0,3 п. л. / 0,1 п. л.).

### Патенты:

12. А. с. 287633 СССР. Способ получения серебряно-золотого сплава / В. З. Копит, **С. А. Мастюгин**, В. К. Новиков, К. А. Плеханов, Г. Н. Бездежский. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 02.01.89.

13. А. с. 1580815 СССР. Способ переработки медеелектролитного шлама / Д. В. Шевелев, С. С. Набойченко, **С. А. Мастюгин** [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 22.03.90.

14. А. с. 1633969 СССР. Способ потенциометрического контроля процесса гидрохимической переработки селен- и теллурсодержащих продуктов в щелочной среде / Ш. К. Амерханова, М. З. Угорец, **С. А. Мастюгин** [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 08.11.90.

15. А.с. 1642790 СССР. Способ извлечения благородных металлов из шламов / **С. А. Мастюгин** [и др.]. Зарегистрирован в Госреестре изобр. 15.12.90.

16. А. с. 1712438 СССР. Устройство для электрохимического выщелачивания благородных металлов из шламов и концентратов / В. Г. Лобанов, Д. А. Ламберов, С. М. Кричунов, Е. Г. Кремко, **С. А. Мастюгин** [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 15.10.84; опубл. 15.02.92.

17. А. с. 1726372 СССР. Способ извлечения селена из щелочного раствора / А. Б. Лебедь, Д. В. Шевелев, С. С. Набойченко, К. А. Плеханов, **С. А. Мастюгин**. Опубл. 15.04.92. Бюл. № 14.

18. А. с. 1767936 СССР. Способ электролитического извлечения серебра из сплавов / **С. А. Мастюгин** [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 08.06.92.

19. Пат. 1836463 Российская Федерация. Устройство для рафинирования полупроводниковых материалов и их соединений / О. П. Шепатковский, **С. А. Мастюгин**, А. А. Фролов [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 13.10.92.

20. Пат. 2071978 Российская Федерация. Способ переработки медеелектролитных шламов / Т. С. Шалаева, А. В. Южанин, **С. А. Мастюгин**, К. А. Плеханов, Ф. Г. Хусаинов. Опубл. 20.01.97.

21. Пат. 2100484 Российская Федерация. Способ получения серебра из его сплавов / А. Б. Лебедь, С. С. Набойченко, **С. А. Мастюгин**, В. И. Скороходов, Ф. Г. Хусаинов. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 27.12.97.

22. Пат. 2111272 Российская Федерация. Способ выделения платиновых металлов / В. И. Скороходов, **С. А. Мастюгин**, Н. А. Волкова [и др.]. Зарегистрировано в Госреестре изобр. 20.05.98.

23. Пат. 2451759 Российская Федерация. Способ переработки свинцовистых шламов электрорафинирования меди (варианты) / М. А. Ласточкина, Т. Н. Грейвер, Т. В. Вергизова, **С. А. Мастюгин**, В. В. Ашихин, С. А. Краюхин, А. Т. Крестьянинов. Опубл. 27.05.12. Бюл. № 15.

24. Пат. 2458159 Российская Федерация. Способ получения металлического серебра / О. Г. Громов, Э. П. Локшин, **С. А. Мастюгин**, Ю. А. Савельев, В. Т. Калинин. Опубл. 10.08.12.

25. Способ переработки медеелектролитных шламов: заявка 2013110936 Российская Федерация / В. В. Ашихин, В. Г. Лобанов, **С. А. Мастюгин**,

А. А. Королев, Р. С. Воинков [и др.]. Приоритет от 12.03.13.

26. Способ переработки медеелектролитных шламов: заявка 2013135361 Российская Федерация / В. В. Ашихин, В. Г. Лобанов, С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, А. А. Королев [и др.]. Приоритет от 26.07.13.

### **Монография:**

27. Мастюгин С. А. Шламы электролитического рафинирования меди и никеля: монография / С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова, С. С. Набойченко, М. А. Ласочкина; под ред. С. С. Набойченко. Екатеринбург : Изд-во Уральского федерального университета, 2013. 268 с (16,8 п. л./10,8 п. л.).

### **Другие публикации:**

28. Мастюгин С. А. Абсорбция кислорода жидкой медью при ее верхней продувке паровоздушной газовой фазой / С. А. Мастюгин, В. П. Жуков, И. Ф. Худяков // Известия вузов. Цветная металлургия. 1986. № 5. С. 26–29 (0,25 п. л. / 0,2 п. л.).

29. Мастюгин С. А. Растворимость водяного пара в расплавленных системах Cu-O / С. А. Мастюгин, В. П. Жуков, И. Ф. Худяков // Известия высших учебных заведений. Цветная металлургия. 1986. № 6. С. 32–36 (0,3 п. л. / 0,2 п. л.).

30. Мастюгин С. А. Комбинированная гидроэлектрохимическая схема переработки обезмеженных медеелектролитных шламов / С. А. Мастюгин, М. З. Уговец, Т. С. Шалаева // Химия и технология халькогенов и халькогенидов : тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. Караганда, 1990. С. 321.

31. Мастюгин С. А. Потенциометрический контроль при переработке окисленных халькогенсодержащих продуктов в щелочной среде в условиях комбината «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, М. Ш. Шарипов, Ш. К. Амерханова // Химия и технология халькогенов и халькогенидов : тезисы докладов IV Всесоюзного совещания. Караганда, 1990. С. 344.

32. Мастюгин С. А. Гидрометаллургическая хлоридно-щелочная технология переработки медеелектролитных шламов / С. А. Мастюгин, Т. С. Шалаева, А. В. Южанин // Химия и технологии халькогенов и халькогенидов : тезисы докладов V Международной конференции. Караганда, 1995. С. 113.

33. Мастюгин С. А. О поведении примесей при кондиционировании золотого шлама / С. А. Мастюгин, Е. Г. Кремко, Н. А. Волкова // БРМ – 97 : тезисы докладов II Международной конференции. Донецк, 1997. Ч. I. С. 63.

34. Мастюгин С. А. Серебряный передел технологической схемы аффинажа сплава серебряно-золотого / С. А. Мастюгин, А. Б. Лебедь, В. И. Скороходов // БРМ – 97 : тезисы докладов II Международной конференции. Донецк, 1997. Ч. I. С. 163.

35. Мастюгин С. А. Поведение примесей при растворении золото-серебряного сплава в азотной кислоте / С. А. Мастюгин, Д. Ю. Скопин, С. С. Набойченко, А. Б. Лебедь // БРМ – 97 : тезисы докладов II Международной конференции. Донецк, 1997. Ч. II. С. 53.

36. Мастюгин С. А. Освоение технологии аффинажа драгметаллов на АО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, А. А. Козицын, К. А. Плеханов [и др.]

// БРМ – 2000 : тезисы докладов III Международной конференции. Донецк – Святогорск, 2000. С. 175.

37. Мастюгин С. А. Получение товарного золота на АО «Уралэлектромедь» по комбинированной схеме: гидрохимия – электролиз / С. А. Мастюгин, К. А. Плеханов, Н. А. Волкова, В. А. Дмитриев // БРМ – 2000 : тезисы докладов III Международной конференции. Донецк – Святогорск, 2000. С. 178.

38. Мастюгин С. А. Электродиализ технологических растворов отделения аффинажа АО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин, Н. Н. Толкачев, Г. П. Баранов // Труды Свердловского НИИ химического машиностроения. Екатеринбург, 2000. Вып. 7. С. 44–50 (0,13 п.л. / 0,1 п. л.).

39. Мастюгин С. А. Промышленное извлечение платины и палладия из серебряных электролитов с получением высокопробных концентратов / С. А. Мастюгин, В. В. Ашихин, В. И. Скороходов // Химия, анализ и технология платиновых металлов : тезисы докладов XVII Международного Черняевского совещания. М., 2001. С. 260.

40. Мастюгин С. А. Производство аффинированных драгметаллов на АО «Уралэлектромедь» / В. В. Ашихин, С. А. Мастюгин // Драгоценные металлы и камни – проблемы добычи и извлечения из руд, песков и вторичного сырья: тезисы докладов II Международной конференции и выставки. Иркутск, 2001. С. 113.

41. Мастюгин С. А. Реконструкция газоочистных сооружений шламового производства на ОАО «Уралэлектромедь» / С. А. Мастюгин // Экология производства. Металлургия и машиностроение. 2006. № 4(5). С. 7–8 (0,13 п. л. / 0,13 п. л.).

42. Мастюгин С. А. Газоочистные сооружения химико-металлургического производства драгоценных металлов / С. А. Мастюгин // Современные проблемы обогащения и глубокой комплексной переработки минерального сырья: материалы Международного совещания «Плаксинские чтения–2008». Владивосток, 2008. С. 353.

43. Мастюгин С. А. Разработка комплексной схемы переработки анодных шламов медного производства с извлечением цветных и благородных металлов / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. Н. Грейвер, Т. В. Вергизова // Научные основы и современные процессы переработки труднообогатимого минерального сырья : материалы Международного совещания «Плаксинские чтения–2010». Казань : Изд-во ИПКОН РАН, 2010. С. 422–423 (0,13 п.л. / 0,1 п. л.).

44. Мастюгин С. А. Разработка гидromеталлургической схемы переработки медьэлектролитных шламов с получением концентрата благородных металлов / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. Н. Грейвер, Т. В. Вергизова // Химия, аналитика и технология платиновых металлов : сб. тезисов докладов XIX Международной Черняевской конференции: в 2-х частях. Новосибирск: ИНХ СО РАН, 2010. Ч. II. С. 23–24 (0,13 п.л. / 0,1 п. л.).

45. Мастюгин С. А. Переработка хвостов флотационного обогащения обезмеженного медьэлектролитного шлама с извлечением свинца и сурьмы / С. А. Мастюгин, С. В. Мамяченков, Р. С. Воинков, С. Б. Полуяхтов // Перспективы и пути создания эффективного производства на предприятиях УГМК (итоги первого года работы) : тезисы докладов. Екатеринбург : УрФУ, 2012. С. 112.

46. Мастюгин С. А. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медных шламов с выпуском аффинированных металлов и других видов готовой продукции / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, Т. В. Вергизова, Р.С. Воинков // Современные методы технологической минералогии в процессах комплексной и глубокой переработки минерального сырья : материалы Международного совещания «Плаксинские чтения–2012». Петрозаводск: Карельский научный центр РАН, 2012. С. 396–397 (0,13 п.л. / 0,1 п. л.).

47. Мастюгин С. А. Гидрометаллургическая схема переработки медеэлектролитных шламов / Р. С. Воинков, С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина // Цветные металлы–2013: сб. докладов V Международного Конгресса, 4–6 сентября 2013 г., Красноярск. Красноярск : Версо, 2012. С. 186–187 (0,13 п.л. / 0,1 п.л.).

48. Мастюгин С. А. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медеэлектролитных шламов с выпуском аффинированных металлов и других видов готовой продукции / Р. С. Воинков, А. А. Королев, В. Г. Лобанов, С. В. Мамяченков, С. А. Мастюгин // Создание высокоэффективных производств на предприятиях горно-металлургического комплекса УГМК : материалы Международной научно-практической конференции. Екатеринбург : Уральский рабочий, 2013. С. 124–125 (0,13 п.л. / 0,1 п. л.).

49. Мастюгин С. А. Разработка гидрометаллургической схемы переработки медеэлектролитных шламов / С. А. Мастюгин, М. А. Ласточкина, В. Г. Лобанов, Р. С. Воинков // Инновационные процессы комплексной и глубокой переработки минерального сырья «Плаксинские чтения–2013» : материалы Международного совещания, 16–19 сентября 2013 г., Томск. Томск : Изд-во Томского политехнического университета, 2013. С. 390–391 (0,13 п.л. / 0,1 п.л.).

### **Учебное пособие**

50. Мастюгин С. А. Типовое оборудование для гидрометаллургических процессов: учебное пособие / С. С. Набойченко, С. А. Мастюгин, Н. А. Волкова; под ред. С. С. Набойченко. Екатеринбург : Изд-во УГТУ-УПИ, 2010. 230 с. (14,5 п.л./12 п. л.).

Подписано в печать 08.09.2014.

Бумага писчая.

Уч.-изд. л. 2,6.

Плоская печать.

Тираж 100 экз.

Формат 60×84 1/16.

Усл. печ л. 2,7

Заказ №

---

Редакционно-издательский отдел ФГАУ ВПО «УрФУ»  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19  
[rio@mail.ru](mailto:rio@mail.ru)

Ризография НИЧ УрФУ  
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, 19